

# Kokristalizacija 3-klor- i 3-brompiridinijevog klorida i bromida s perhalogeniranim donorima halogenske veze

---

Posavec, Lidija

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:152088>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Lidija Posavec

**KOKRISTALIZACIJA 3-KLOR- I  
3-BROMPIRIDINIJEVOG KLORIDA I  
BROMIDA S PERHALOGENIRANIM  
DONORIMA HALOGENSKE VEZE**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2020.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dominika Cinčića i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Vinka Nemeca.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom *Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstava* (IP-2014-09-7367).



## Zahvale

Najprije bih se htjela zahvaliti mom mentoru izv. prof. dr. sc. Dominiku Cinčiću na pruženoj prilici za rad u laboratoriju 108. Hvala na svom prenesenom znanju, svim savjetima i pomoći pri izradi diplomskog rada. Hvala mu na svom trudu koji ulaže u nas studente te na svim predavanjima i motivacijskim govorima. Hvala mu što prepoznaje trud studenata i što nas svojim primjerom inspirira da postanemo bolji znanstvenici, ali što je još bitnije, bolji ljudi. Hvala za mentorstvo, za inspiraciju i pružanje uzora. Zatim jedno veliko hvala mom neposrednom voditelju dr. sc. Vinku Nemecu. Hvala na beskrajnom strpljenju, pomoći i savjetima, a posebno na vremenu utrošenom na mene. Hvala na pomoći u laboratoriju, na svim prenesenim vještinama i podršci. Nakon toga, htjela bi se zahvaliti svim ostalim kolegama iz 108-ice na ugodnoj radnoj atmosferi i svim veselim druženjima. Posebno hvala mojim dečkima Nikoli, Eriku i Damjanu koji su svaki, pa čak i tmurni dan učinili veselijim. Hvala vam na smijehu, entuzijazmu i bananko čokoladicama iz Spara. Veliko hvala ide i Valentini M. na svim druženjima u laboratoriju i izvan njega. Hvala na svakoj pomoći i savjetima koji su mi olakšali studiranje. Zatim hvala svim mojim kolegama i kolegicama kemičarima koji su mi uljepšali ovo studentsko razdoblje. Hvala Darku na savjetima i ukazanoj pomoći prilikom studiranja. Hvala mojoj „Savskoj“ obitelji: sestrama Martini E. i Valentini E. na svim zajedničkim druženjima, podršci i sestrinstvu, Karli na savjetima i prijateljstvu, Martini J. na svoj podršci, druženjima, smijanju do suza i našim dugim razgovorima, ponekad telepatskim. Posebni odlomak bi morala odvojiti za svoju cimericu i „life coach“ Kristinu G. koja mi je osim svoje podrške, savjeta i lijepih riječi, udijelila i svoj laptop kako bih mogla napisati ovaj diplomski rad. Hvala Moniki na vječitom optimizmu, finim večerama i podršci, hvala Heleni na druženjima u menzi i razgovorima. Najveća hvala mojoj obitelji koja je bila moja velika podrška za vrijeme studiranja, ali i kroz cijeli moj život. Hvala mami i tati što su mi omogućili studiranje, hvala Nikolini i Eleni na vječitoj podršci i ljubavi te jedno veliko hvala teti na svim savjetima i potpori. Bez njihove pomoći i vjere u mene, ništa od ovog ne bi bilo moguće.



# Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT .....	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	3
2.1. Kristalno inženjerstvo.....	3
2.2. Međumolekulske interakcije .....	4
2.2.1. Halogenska veza .....	5
2.2.2. Donori halogenske veze .....	6
2.2.3. Akseptori halogenske veze .....	7
2.3. Kokristali .....	8
2.3.1. Ionski kokristali.....	9
2.4. Mehanokemijska sinteza kokristala .....	10
2.4.1. Utjecaj kuglica na brzinu mehanokemijske reakcije.....	11
2.5. Halogenidi u ulozi akceptora halogenske veze .....	12
2.5.1. Halogenidni ioni u dvokomponentnim sustavima .....	14
2.5.2. Halogenidni ioni u trokomponentnim sustavima .....	15
2.5.3. Supramolekulske mreže s halogenidnim ionima .....	16
2.6. Pretraga baze strukturnih podataka.....	19
2.6.1. Pretraga prema motivu perhalogeniranih donora halogenske veze.....	19
2.6.2. Pretraga prema motivu halogendinog akceptora .....	20
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	22
3.1. Opis polaznog materijala.....	22
3.2. Priprava spojeva .....	24
3.2.1. Sinteza piridinijevih soli.....	24
3.2.2. Mehanokemijska sinteza kokristala.....	24
3.2.3. Sinteza kokristala iz otopine .....	27
3.3. Instrumentne metode.....	31
3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku.....	31
3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima .....	31
3.3.3. Termička istraživanja.....	32
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....	33
4.1. Rezultati i rasprava sinteze kokristala .....	33



---

4.2. Rezultati termičke analize .....	39
4.3. Rezultati i rasprava difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva .....	42
4.3.1. Kokristal $(3ClpyHCl)(14t\text{fib})$ .....	43
4.3.2. Kokristal $(3ClpyHCl)_2(12t\text{fib})$ .....	45
4.3.3. Kokristal $(3BrpyHCl)(14t\text{fib})$ .....	47
4.3.4. Kokristal $(3BrpyHCl)_2(12t\text{fib})$ .....	48
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>50</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>51</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>52</b>
<b>§ 8. DODATAK.....</b>	<b>XIII</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXVIII</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### KOKRISTALIZACIJA 3-KLOR- I 3-BROMPIRIDINIJEVOG KLORIDA I BROMIDA S PERHALOGENIRANIM DONORIMA HALOGENSKE VEZE

Lidija Posavec

U sklopu ovog diplomskog rada pripravljene su soli 3-halogenpiridina: 3-klorpiridinijev klorid, 3-klorpiridinijev bromid, 3-brompiridinijev klorid i 3-brompiridinijev bromid. Mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine izučavana je mogućnost nastajanja kokristala pripremljenih soli s odabranim perhalogeniranim donorima halogenske veze: 1,4-dibromtetrafluorbenzenom, tetrafluor-1,4-dijodbenzenom, tetrafluor-1,3-dijodbenzenom, tetrafluor-1,2-dijodbenzenom i trifluor-1,3,5-trijodbenzenom.

Prispremljeni spojevi izučavani su metodom difrakcije rentgenskih zraka na praškastom uzorku i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. Za četiri pripravljena kokristala je metodom rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu iznađena molekulska i kristalna struktura. Proučavanjem struktura utvrđene su geometrijske značajke ostvarenih interakcija te je izučen akceptorski potencijal halogenidnih iona i donorski potencijal halogenih atoma supstituiranih na 3-halogenpiridinijevom kationu.

(84 stranica, 57 slika, 15 tablica, 59 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: halogenska veza, kokristali, mehanokemijska sinteza, kristalno inženjerstvo

Mentor: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić

Neposredni voditelj: dr. sc. Vinko Nemeč

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić
2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
3. doc. dr. sc. Ivana Biljan

Zamjena: doc. dr. sc. Vladimir Stilinović

Datum diplomskog ispita: 21. veljače 2020.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### COCRYSTALLIZATION OF 3-CHLORO- AND 3-BROMOPYRIDINIUM CHLORIDE AND BROMIDE WITH PERHALOGENATED HALOGEN BOND DONORS

Lidija Posavec

As part of this master thesis, the following 3-halogenpyridinium salts were prepared: 3-chloropyridinium chloride, 3-chloropyridinium bromide, 3-bromopyridinium chloride and 3-bromopyridinium bromide. Mechanochemical synthesis and crystallization from solution were used to study the cocrystallization of 3-halogenpyridinium salts with five halogen bond donors: 1,4-dibromotetrafluorobenzene, 1,4-diiidotetrafluorobenzene, 1,3-diiidotetrafluorobenzene, 1,2-diiidotetrafluorobenzene and 1,3,5-triiodo-2,4,6-trifluorobenzene.

The crystals were analyzed by powder X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. Crystal and molecular structures of four prepared cocrystals derived from 3-halogenpyridinium salts and the above-mentioned halogen bond donors were determined by single crystal X-ray diffraction. Crystal structures of these four cocrystals were analyzed in terms of their geometrical features while studying halogen-bonding potential of the halide ions, as well as the potential of halogen atoms substituted on the 3-halogenpyridinium cation to act as halogen bond donors.

(84 pages, 57 figures, 15 tables, 59 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: halogen bond, cocrystals, mechanochemical synthesis, crystal engineering

Mentor: Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor

Assistant mentor: Dr. Vinko Nemec

Reviewers:

1. Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor
2. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor
3. Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor

Substitute: Dr. Vladimir Stilinović, Assistant Professor

Date of exam: 21<sup>th</sup> February 2020



## § 1. UVOD

Kristalno inženjerstvo je interdisciplinarno područje čiji je glavni cilj razumijevanje i primjena međumolekulskih interakcija u svrhu sinteze funkcionalnih molekulskih kristala.<sup>1</sup> U posljednjih trideset godina kristalno inženjerstvo je napredovalo od analize kristalne strukture u okviru međumolekulskih interakcija do dizajniranja kristala s unaprijed definiranim topologijama i svojstvima. Jedno veliko područje istraživanja kristalnog inženjerstva zauzimaju kokristali, višekomponentni supramolekulski sustavi čije su građevne jedinice (koformeri) međusobno povezane nekovalentnim interakcijama.<sup>2</sup> Ako je najmanje jedan koformer ionski spoj govori se o kokristalima soli (ionskim kokristalima). U kristalnom inženjerstvu ponajviše su izučavani sustavi u kojima su molekule povezane vodikovom vezom. Rjeđe su izučavani sustavi u kojima su prisutne halogenske veze.<sup>3-6</sup>

Ionski kokristali povezani halogenskom vezom zanimljivi su za izučavanje akceptorskih svojstva aniona, koja su značajno manje istražena od svojstva neutralnih akceptora halogenske veze. Anioni, osobito halogenidni ioni pokazali su se vrlo dobrim akceptorima halogenske veze zbog negativnog naboja koji je koncentriran na jednom atomu.<sup>7</sup> Iz tog razloga, upotreba soli različito supstituiranih organskih baza u kristalnom inženjerstvu višekomponentnih kristala može pružiti detaljniji uvid u potencijal halogenidnih iona kao akceptora halogenske veze.

U ovom su radu sintetizirane sljedeće soli 3-halogenpiridina: 3-klorpiridinijev klorid, 3-klorpiridinijev bromid, 3-brompiridinijev klorid i 3-brompiridinijev bromid, s ciljem da se pri kokristalizaciji s jakim donorima halogenske veze izučí akceptorski potencijal halogenidnih iona te donorski potencijal halogenih atoma supstituiranih na kationu. Kao koformeri pri kokristalizaciji odabrani su perhalogenirani spojevi: 1,4-dibromtetrafluorbenzen, tetrafluor-1,4-dijodbenzen, tetrafluor-1,3-dijodbenzen, tetrafluor-1,2-dijodbenzen i trifluor-1,3,5-trijodbenzen. Pretraživanje mogućnosti kokristalizacije provedeno je mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine, uz karakterizaciju nastalih produkata difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku i u jediničnom kristalu.

Cilj ovog istraživanja je izučiti na koji način vrsta halogenidnog iona i donora halogenske veze utječu na nastajanje kokristala te kako različiti supstituenti na piridinskom prstenu utječu na ostvarivanje supramolekulske arhitekture. Sljedeći cilj je utvrditi geometrijske značajke

---

ostvarenih interakcija te analizirati akceptorska svojstva i topičnost halogendinih iona uz izučavanje termičkih svojstva pripravljenih kokristala soli.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo uključuje dizajn i pripravu kristalnih materijala željenih fizikalnih i kemijskih svojstva.<sup>1</sup> Temelji se na razumijevanju međumolekulskih interakcija te proučava načine i motive povezivanja molekula u kristalu. Kristalno inženjerstvo objedinjuje dizajn i sintezu kristalnih struktura koristeći neutralne ili nabijene građevne podjedinice koje se povezuju odgovarajućim međumolekulskim interakcijama.

Počeci ovog područja kemije sežu do sredine 20. stoljeća, točnije do fotokemijskih organskih reakcija u čvrstom stanju kojima se bavio G. M. Schmidt.<sup>8</sup> On je prilikom svojih fotokemijskih istraživanja uočio potrebu za boljim razumijevanjem pakiranja molekula u molekulskim kristalima, a osim toga zaslužan je i za uvođenje samog pojma "kristalno inženjerstvo".<sup>9</sup> Za početke kristalnog inženjerstva važan je i A. I. Kitajgorodski koji uvodi teoriju gustog pakiranja, prema kojoj se molekule u kristalu pakiraju na način da je svaka molekula okružena maksimalnim brojem susjednih molekula.<sup>10</sup> Do procvata kristalnog inženjerstva došlo je razvojem difrakcijskih metoda koje su omogućile detaljan uvid u kristalnu i molekulsku strukturu. Danas se najveća pažnja pridaje istraživanjima sastavnica koje su karakteristične za svaki pojedini sustav. Tako se prvenstveno proučavaju međumolekulske interakcije, a zatim pakiranje molekula u kontekstu specifičnih međumolekulskih interakcija s ciljem definiranja strategija za dizajn željenih svojstava. Uz to, proučavaju se i svojstva dizajniranih kristalnih materijala uvođenjem različitih promjena u kristalno pakiranje.<sup>11</sup>

Glavni cilj kristalnog inženjerstva jest izgradnja kristalnih struktura primjenom supramolekulskih motiva. Da bi se razvile učinkovite sintetske tehnike, često se koristi retrosintetski pristup koji kristalnu strukturu pojednostavljuje na manje jedinice zvane sintoni. Prilikom kristalizacije, funkcijske skupine molekula se približavaju u procesu molekulskog prepoznavanja te tvore supramolekulske sintone.<sup>12</sup> Supramolekulski sinton je najmanja jedinica koja opisuje način povezivanja molekula unutar kristala. Sastoji se od molekulskih fragmenata i interakcija između tih fragmenata, a uz kemijske značajke prepoznavanja posjeduje i one geometrijske.



## 2.2. Međumolekulske interakcije

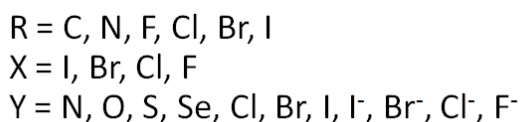
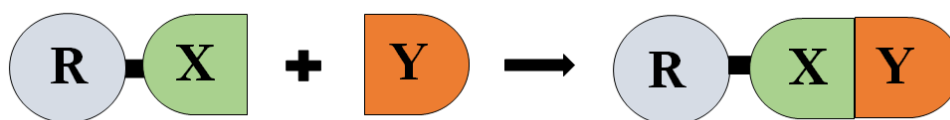
Međumolekulske interakcije su interakcije koje molekula "osjeća" u prisustvu drugih molekula.<sup>13</sup> Međumolekulske interakcije određuju odnos strukture i funkcije molekula te su glavni čimbenici u procesu prepoznavanja i organiziranja molekula u složenije strukture (supramolekulske arhitekture). Gledajući jačinu veze, većina međumolekulskih interakcija nalazi se u intervalu između 5 i 65 kJ mol<sup>-1</sup>. Općenito su međumolekulske interakcije po svojoj jakosti puno slabije od kovalentnih, međutim postaje i izuzetci od pravila. Tako primjerice energija vodikove veze u molekuli HF<sub>2</sub><sup>-</sup> iznosi 50 kcal mol<sup>-1</sup>, dok energija najslabije kovalentne veze C-I iznosi tek 30 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>14</sup>

Osim jačine interakcija, drugo važno svojstvo međumolekulskih interakcija jest usmjerenost. Takvo svojstvo je od izuzetne važnosti u kristalnom inženjerstvu pošto se može koristiti za uspostavu željenih molekulskih orijentacija. Interakcije se na taj način mogu klasificirati na anizotropne, one koje posjeduju svojstvo usmjerenosti te izotropne, one koje ne posjeduju takvo svojstvo. Izotropne interakcije su odgovorne za gusto pakiranje i uglavnom se odnose na interakcije privlačno-odbojnog tipa. Izotropne interakcije uključuju: van der Waalove sile koje djeluju među svim atomima i molekulama te ionske interakcije. Anizotropne interakcije su često ovisne o kemijskim svojstvima molekula koja proizlaze iz raspodjele elektronske gustoće oko pojedinih atoma.<sup>14</sup> Takve interakcije obično uključuju parcijalno nabijene atome poput dušika, kisika, klora, sumpora i fosfora te u njih spadaju vodikove i halogenske veze.<sup>15</sup>

Kristalna struktura nastaje kao rezultat kompromisa svih prisutnih međumolekulskih interakcija, dok su energijski faktori koji sudjeluju u nastajanju kristalnog pakiranja često vrlo mali. Zbog toga se u obzir moraju uzeti sve moguće međumolekulske interakcije pa čak i one u najnižem energijskom rasponu. Da bi bilo moguće organizirati topologije ili željenu konektivnost molekula u kristalu idealno je da interakcije budu jake i usmjeravajuće te da se mogu ostvarivati i pri većim udaljenostima. S druge strane, za optimizaciju gustoće pakiranja treba se usredotočiti na neusmjeravajuće interakcije kratkog doseg. Dizajn kristalne strukture mora uključivati točnu procjenu energijskih i prostornih svojstava svih uključenih međumolekulskih interakcija. Zbog toga je dobro razumijevanje prirode i jakosti međumolekulskih interakcija od presudne važnosti u kristalnom inženjerstvu.

## 2.2.1. Halogenska veza

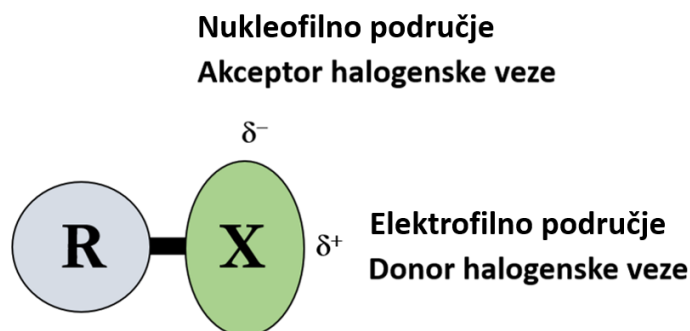
Halogenska veza je nekovalentna interakcija u kojoj halogeni atomi sudjeluju kao elektrofilne vrste. Atomi halogena su vrlo često smješteni na periferiji organskih molekula te posjeduju idealan sterički položaj za sudjelovanje u međumolekulskim interakcijama. Halogenska veza se definira kao međumolekulska interakcija koja se opisuje generalnom shemom  $R-X\cdots Y$  (Slika 1), a u kojoj se X odnosi na pozitivno polarizirani atom halogena (donor halogenske veze, Lewisova kiselina), a Y na donor elektronske gustoće (akceptor halogenske veze, Lewisova baza).<sup>15</sup> Halogeni atom X najčešće je vezan na atom ugljika, dušika ili drugi atom halogena.



Slika 1. Shematski prikaz nastajanja halogenske veze

Halogenska veza je vrlo usmjerena interakcija što je posljedica anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko halogenog atoma. S vanjske strane halogenog atoma javlja se područje pozitivnog elektrostatskog potencijala koji se naziva  $\sigma$ -šupljinom.<sup>16</sup> Anizotropna raspodjela elektronske gustoće je posljedica  $\sigma$  elektron-odvlačećeg efekta koji utječe na stvaranje parcijalnog pozitivnog naboja u dijelu valentne sfere halogenog atoma suprotno od kovalentne veze R-X. Na prisutnost i jakost  $\sigma$ -šupljine najviše utječu: polarizabilnost, elektronegativnost i akceptorska moć atoma halogena. Kada je halogeni atom polarizabilniji ili posjeduje manju elektronegativnost, potencijal  $\sigma$ -šupljine može postati pozitivniji. Tako smješten pozitivni elektrostatski potencijal na atomu halogena direktno utječe i na geometriju halogenskih veza. Iz tog razloga halogeni atom (donor halogenske veze) stupa u interakciju s molekulama koje sadrže donore elektronske gustoće pod kutom bliskim  $180^\circ$ . Jakost donora

halogenske veze najviše ovisi o polarizaciji halogenog atoma te prisustvu elektron-odvlačećih skupina kemijske vrste na koju je vezan. Shodno tome, jačina halogenske veze raste povećanjem radijusa halogenog atoma ( $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ).<sup>17</sup>

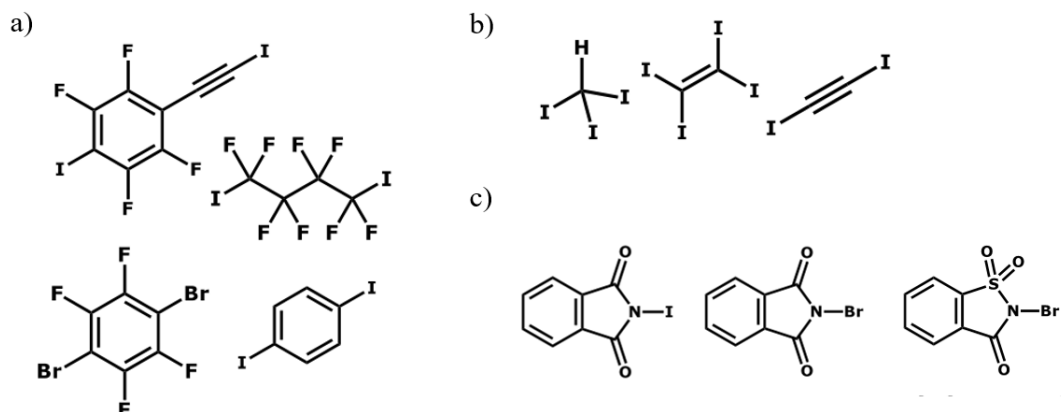


**Slika 2.** Shematski prikaz anizotropne raspodjele elektronske gustoće oko kovalentno vezanog halogenog atoma X

### 2.2.2. Donori halogenske veze

Donori halogenske veze mogu biti monotopični ili politopični, što znači da mogu sudjelovati u nastajanju jedne ili više halogenskih veza. Broj nastalih veza ovisit će o broju donorskih skupina prisutnih na molekuli donora, njihovom prostornom razmještanju te afinitetu donorske skupine za formiranje halogenske veze. Jačina donora halogenske veze povećava se s porastom radijusa atoma halogena te s porastom elektron-odvlačećeg karaktera atoma ili skupine na koju je halogeni atom vezan.<sup>17</sup>

Ako je atom halogena vezan na ugljikov atom, jakost halogenske veze prati hibridizacijski trend  $\text{C}(\text{sp})\text{-X} > \text{C}(\text{sp}^2)\text{-X} > \text{C}(\text{sp}^3)\text{-X}$ . Iz takvog trenda može se zaključiti da su halogenirani alkini izrazito dobri donori halogenske veze. Vrlo dobri i često korišteni donori halogenske veze su spojevi s perfluoriranom okosnicom koja polarizira halogeni atom te ga tako čini boljim donorom veze.<sup>15</sup> U kristalnom inženjerstvu binarnih kristala najviše se koriste perhalogenirani aromatski te perhalogenirani alifatski spojevi (alkani, alkeni i alkini). U slučaju halogeniranih heterocikličkih aromatskih spojeva atom halogena postaje bolji donor halogenske veze ako heterociklički prsten poprimi pozitivni naboj.<sup>17</sup>



**Slika 3.** Prikaz tipičnih donora halogenske veze: a) perhalogenirani ugljikovodici, b) halogenirani akani, alkeni i alkini, c) *N*-halogenimidi

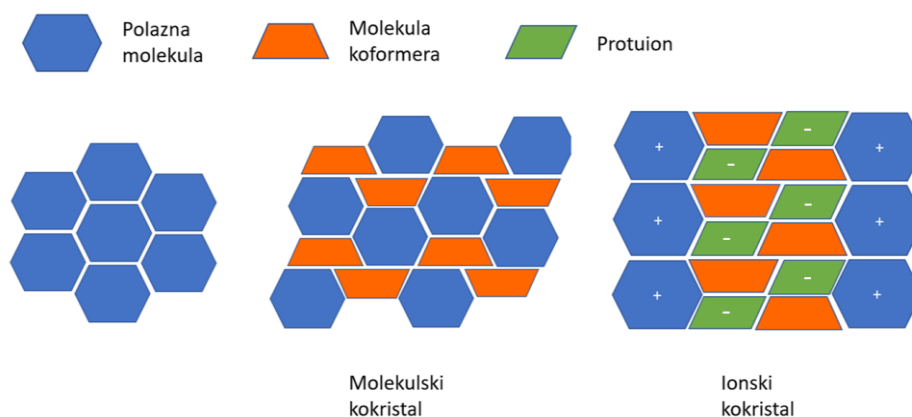
### 2.2.3. Akceptori halogenske veze

Akceptori halogenske veze također mogu biti monotopični ili politopični, odnosno mogu posjedovati jedno ili više mjesta koja mogu sudjelovati u stvaranju halogenskih veza. Pogodnost pojedinih akceptorskih skupina za ostvarivanje halogenske veze ovisi o prirodi molekule donora halogenske veze. Utvrđeno je da sparivanje ide u skladu s principom tzv. tvrdih i mekih kiselina i baza te se zbog toga ne može napraviti generalna podjela akceptora po njihovoj jakosti.<sup>18</sup> Moguće je jedino napraviti podjelu temeljenu na Lewisovoj bazičnosti, koja opada u nizu  $N > P \approx Se > S > O \approx I > Br > Cl > F$ .<sup>19</sup>

Akceptori koji su sterički zahtjevni pokazuju manju učinkovitost pošto je blizak kontakt s halogenim atomom ograničen. S druge strane, povećanjem elektronske na području koje odgovara akceptorskom atomu povećava se Lewisova bazičnost i olakšava nastanak halogenske veze. Najkorištenije akceptorske vrste su heterociklički spojevi s dušikom, najčešće derivati piridina te heterociklički spojevi s kisikom. Nešto manje korišteni akceptori su heterociklički spojevi sa sumporovim atomima. Anioni su u pravilu bolji akceptori halogenske veze od neutralnih molekula. Ioni koji mogu sudjelovati kao akceptori halogenske veze su primjerice  $CN^-$  i  $SCN^-$ , zatim polihalogenidni ioni kao što su  $I_3^-$  i  $Br_3^-$  te halogenidni ioni. Najviše struktura izučavano je s halogenidnim ionima, od kojih su najbrojnije s jodidima, dok su s fluoridima najmanje zastupljene. O halogenidima u ulozi akceptora halogenske veze bit će više riječi u poglavlju 2.5.

### 2.3. Kokristali

Kokristali su krutine sastavljene od dvije ili više različitih molekulskih komponenta u određenom stehiometrijskom odnosu, a koje sastavom ne odgovaraju solvatima ili jednostavnim solima.<sup>20</sup> Pojam "kokristal" u kemiju čvrstog stanja uveli su M. C. Etter i njeni suradnici 90-ih godina za opis molekulskih kristala koji sadržavaju više od jedne kemijske vrste.<sup>21</sup> Kokristali predstavljaju zanimljivo područje za izučavanje jer omogućuju ugađanje željenih svojstava spojeva kao što su topljivost, termička stabilnost, optička, električna i magnetska svojstva. Najjednostavnije podjela kokristala je s obzirom na vrstu koformera. Tako se razlikuju molekulski i ionski kokristali. Molekulski kokristali sastavljeni su od dvije ili više vrsta neutralnih molekula s definiranom stehiometrijom, a koje su međusobno povezane međumolekulskim interakcijama, najčešće vodikovom ili halogenskom vezom. Pojam ionski kokristal prvi uvodi D. Braga 2010. godine.<sup>22</sup> Ionski kokristali su najčešće stabilizirani vodikovim vezama potpomognutim nabojem ili koordinacijskim vezama ako je u strukturi kokristala prisutan metal. Najveći postotak kokristala odnosi se na soli izvedene iz kiselina (kokristali koji sadrže karboksilne kiseline i soli karboksilnih kiselina) te na konjugirane kiselo-bazne kokristale (kokristali koji sadrže ione te neutralnu molekulu).

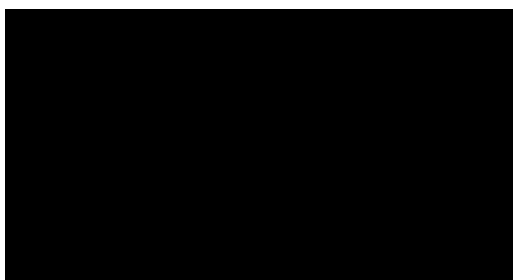


Slika 4. Shematski prikaz strukture molekulskih i ionskih kokristala

### 2.3.1. Ionski kokristali

Ionski kokristali su prvi put zamijećeni oko 1783. godine kada je Romé de l'Isle primijetio da prilikom kristalizacije natrijevog klorida iz otopine uree dolazi do promjene u obliku habitusa kristala.<sup>20</sup> C. W. Bunn i H. Seifert promjenu habitusa pripisali su apsorpciji molekula uree na određene kristalne plohe.<sup>23,24</sup> J. H. Palm i C. MacGillaury su iz ekvimolarne otopine natrijevog klorida i uree izolirali bezbojne kristale te difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu utvrdili da se radi o kristalu koji u sastavu sadrži natrijev klorid i ureu u omjeru 1:1.<sup>25</sup> Ionske kokristale sastavljene od karboksilnih kiselina i karboksilnih soli prvi put je zabilježio C. H. Gerhard 1853. koji je proučavao kristale dobivene hlađenjem otopine alkohola koja je sadržavala benzojevu kiselinu i kalijev benzoat u stehiometrijskim omjeru.<sup>26</sup> Sastav prethodno opisanih kristala utvrdio je J. C. Speakman 1854. koji je takve kristale nazvao "kiselinske soli".<sup>27</sup> Speakman je kiselinske soli proučavao neutronsom difrakcijom i difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu te je predložio detaljnu klasifikaciju takvih spojeva. Ovisno o prirodi karboksilatnog iona napravljena je podjela na soli tipa A i soli tipa B. U soli tipa A proton je podijeljen između 2 karboksilatna iona, dok je u soli tipa B proton pridružen samo jednom karboksilatnom ionu. Takvo sistematično istraživanje "Speakmanovih soli" uvelike je pridonijelo razumijevanju kratkih i vrlo jakih vodikovih veza.

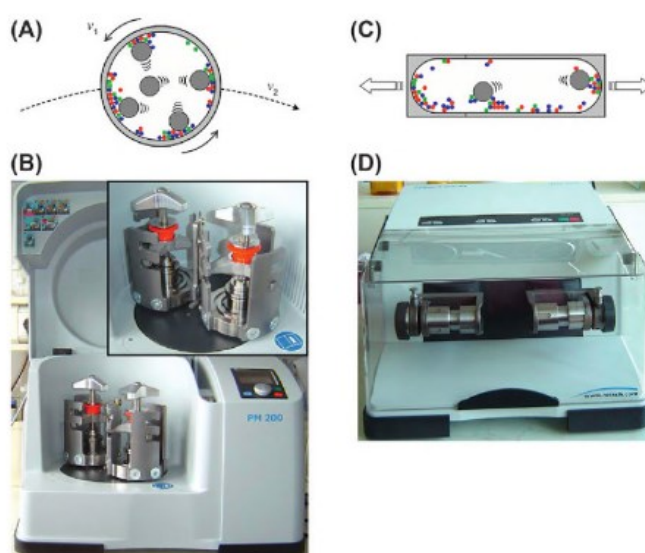
Ionski kokristali su vrlo zanimljivi za proučavanje pošto vrlo često mogu pokazivati drugačija fizikalna svojstva od polaznih molekula koje sadrže u sastavu. Jedan od takvih primjera uključuje tetracikline, vrstu poliketidnih antibiotika širokog spektra koji pokazuju vrlo slabu topljivost. Reverin, derivat tetraciklina koji pokazuje relativnu dobru topljivost uspoređen je s ionskim kristalom tetraciklina. Utvrđeno je da ionski kokristal tetraciklina pokazuje bolju topljivost, ali i smanjenu toksičnost.<sup>28</sup> Drugi primjer za promjenu fizikalnih svojstava su kokristali izotiazola s metalnih halidima koji pokazuju znatnu bolju termičku stabilnost od samih izotiazola.<sup>20</sup>



Slika 5. Molekulska formula tetraciklina

## 2.4. Mehanokemijska sinteza kokristala

Kokristale je moguće pripremiti različitim metodama sinteze. Najčešće upotrebljavane su: kristalizacija iz otopine, kristalizacija iz taline, reakcijska kristalizacija, sinteza iz suspenzije te mehanokemijska sinteza.<sup>29</sup> Mehanokemijska sinteza predstavlja vrlo efikasan način sinteze organskih i koordinacijskih spojeva, od sinteze višekomponentnih kristala do sinteze peptida te farmaceutskih krutina.<sup>30</sup> Takav način sinteze odnosi se na kemijske reakcije koje su potaknute apsorpcijom mehaničke energije. Mehanokemijske metode omogućuju brže reakcije s većim iskorištenjem, koristeći pritom minimalnu količinu otapala. Uzorak koji se nalazi u mehanokemijskom reaktoru (posudici), ne nalazi se u tipičnim ravnotežnim uvjetima koji su inače prisutni pri sintezi u otopini. Ishod mehanokemijske sinteze zbog toga ovisi o nekoliko temeljnih parametara: vrsti, intenzitetu i trajanju mljevenja, prisutnosti otapala (tekućine) ili aditiva te omjeru korištenih reaktanata.<sup>31</sup> Najjednostavniji način provođenja mehanokemijskih reakcija jest ručno mljevenje, korištenjem tarionika i tučka, dok se u praksi najčešće koriste specijalizirani uređaji. Od uređaja, najčešće se koriste kuglični i planetarni mlinovi jer omogućuju veću reproducibilnost i efikasnost pri izvođenju reakcija (Slika 6). Uz vrstu mehaničkog tretmana, na ishod mehanokemijske reakcije utječe i sila primijenjena pri mljevenju (veličina i masa korištenih kuglica).



**Slika 6.** Prikaz unutrašnjosti posudica (a, c) koje se upotrebljavaju pri korištenju planetarnog (b) ili kugličnog mlina (d)<sup>32</sup>

Jedan od najvažnijih faktora koji može ubrzati, usmjeriti ili čak promijeniti tijek reakcije jest korištenje aditiva.<sup>33</sup> S obzirom na korišteni aditiv, metode mehanokemijske sinteze mogu se podijeliti na:

- LAG (eng. liquid assisted grinding), mljevenje potpomognuto tekućinom
- ILAG (eng. ion and liquid assisted grinding), mljevenje uz dodatak tekućine i jednostavnih ionskih spojeva
- POLAG (eng. polymer assisted grinding), mljevenje potpomognuto polimerom
- RAging (eng. accelerated and re-activated aging), metoda ubrzanog i reaktiviranog starenja
- SEAG (eng. seeding assisted grinding); mljevenje potpomognuto cijepljenjem smjese reaktanata kristalnom formom željenog produkta.<sup>34</sup>

#### 2.4.1. Utjecaj kuglica na brzinu mehanokemijske reakcije

Da bi došlo do bilo kakve fizikalno-kemijske transformacije mora doći do apsorpcije viška energije. U mehanokemiji je ta energija funkcija mehaničkog udarca, te je povezana s masom i ubrzanjem kuglica preko klasičnih jednadžba gibanja.<sup>35</sup> Zbog toga masa kuglice može utjecati na tijek reakcije na različite načine.

Jedan od načina je da se korištenjem kuglica veće mase povećava i akceleracija kuglice, što onda dovodi do povećanja energije. Za reakcije koje zahtijevaju minimalnu kritičnu energiju potrebnu za početak reakcije, masa korištene kuglice je od presudne važnosti. S druge strane, mehanokemijske reakcije koje su ograničene brojem heterogenih kontakata između čestica korištenih reaktanata ovise o masi kuglice zbog njezinog utjecaja na miješanje smjese.<sup>36</sup>

U praksi, teže kuglice su obično i veće, što znači da posjeduju veću površinu koja može doći u kontakt s uzorkom. Za razliku od reakcija u otopini, reakcijske zone u mehanokemijskoj sintezi ograničene su na područje uzorka koji je mehanički stlačen, odnosno aktiviran pomoću kuglice. Povećanjem površine kuglice povećava se i dio uzorka koji je aktiviran sa svakim udarcem kuglice. U tom slučaju povećanje brzine reakcije je rezultat povećanja vjerojatnosti aktivacije uzorka, a ne povećanja energije pri mehaničkom udarcu.

Pošto je teško odrediti točan mehanizam preko kojeg veće kuglice ubrzavaju kemijsku reakciju, E. V. Boldyreva i suradnici proveli su mehanokemijska istraživanja s posebno

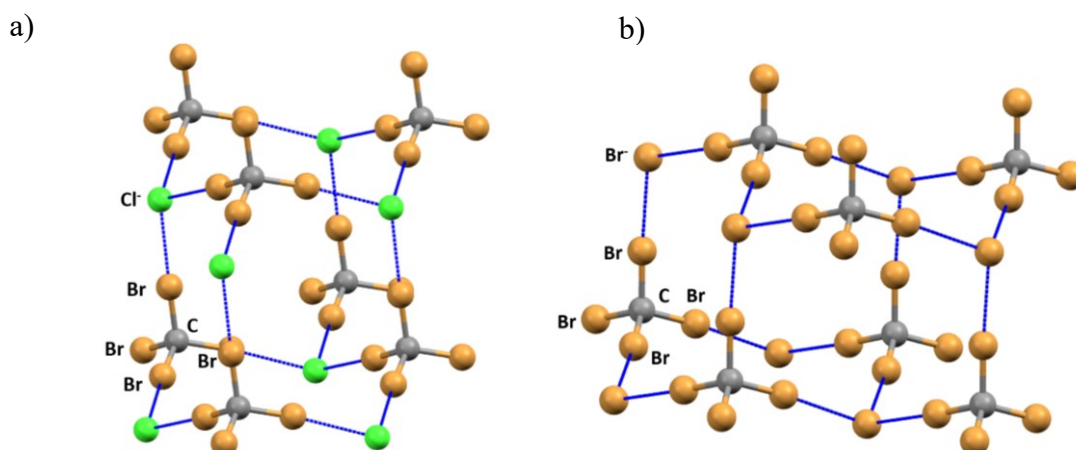


dizajniranim kuglicama koje su se razlikovale u masi, ali ne u veličini.<sup>31</sup> Da bi se mogao razlikovati mehanizam djelovanja kuglica, u istraživanju su korištene kuglice napravljene od različitih materijala u tri različite veličine. Istraživanje je bilo provedeno na reakciji kokristalizacije teofilina i nikotinamida. Uzastopno provedenim mehanokemijskim reakcijama, utvrđeno je da kuglice većeg promjera (koje su i teže) najviše ubrzavaju kemijsku reakciju. Da bi se utvrdilo je li masa ili veličina kritični faktor za ubrzanje reakcije, koristile su se modificirane kuglice od istog materijala koje su imale isti promjer ali različitu masu. Utvrđeno je da se korištenjem teže kuglice reakcija kokristalizacije značajnije ubrzala. Takav efekt se objašnjava dubljim prodiranjem kuglice u praškasti uzorak te stvaranjem veće količine topline pri udarcu. Oba navedena faktora najviše su ovisna o kinetičkoj energiji, a samim time i masi korištene kuglice. Ipak, za dizajn i interpretaciju mehanokemijskih reakcija u obzir se moraju uzeti i masa i veličina kuglica, pošto su oba parametra od presudne važnosti u mehanizmu takvih reakcija.

## 2.5. Halogenidi u ulozu akceptora halogenske veze

Koordinacijska kemija aniona uglavnom je proučavana u skupu nekovalentnih međumolekulskim interakcijama kao što su elektrostatske interakcije, anion- $\pi$  interakcije, vodikova veza te koordinacija iona na metalne ione. Unazad nekoliko godina halogenska veza se također pokazala kao vrlo efikasna i usmjerujuća interakcija za proučavanje anionske koordinacije. Takva, po prirodi elektrostatska interakcija jest vrlo usmjerena i njena se jačina u nekim sustavima može mjeriti s jakim vodikovim vezama.<sup>37</sup> Anioni, osobito mali halogenidni ioni pokazali su se kao vrlo dobri akceptori halogenske veze, zbog negativnog naboja koji je koncentriran na jednom atomu te na taj način povećava Lewisovu bazičnost iona. Takvo svojstvo halogenidnih iona dovodi do nastajanja vrlo kratkih udaljenosti između halogenog atoma iz molekule donora halogenske veze i akceptorskog iona. Najjače interakcije zabilježene su s kloridnim ionima, zbog veće elektronske gustoće koncentrirane na jednom atomu. Što se tiče jodidnih iona, koji su većeg radijusa od kloridnih, zabilježene su halogenske veze veće duljine.<sup>7</sup> Zbog svojeg specifičnog sferičnog oblika, halogenidni ioni mogu biti akceptori jedne ili više halogenskih veza. Moguće je ostvarivanje čak i do 8 halogenskih veza pod kutom do 60°.<sup>38</sup>

Do sada su opisane brojne anionske mreže nastale kokristalizacijom samog halogenidnog iona ili halogenidnih iona s nekoordinirajućim kationima, s politopičnim molekulama donora halogenske veze.<sup>39</sup> Tu se može povući analogija s metaloorganskim mrežama u kojima metalni kationi tvore čvorove (spojnice) supramolekulske arhitekture koje se međusobno povezuju pomoću liganda (povezivača). U anionskim mrežama ulogu spojnice preuzima anion, dok ulogu povezivača preuzima molekula donora halogenske veze. Ovisno o broju halogenih atoma na neutralnim donorima halogenske veze, prirodi i veličini kationskih protuiona može se ugađati dimenzionalnost anionskih mreža koje će nastati. U literaturi su opisane brojne jednodimenzionalne i dvodimenzionalne strukture, dok je trodimenzionalnih opisano samo nekoliko. Jedna od njih je adamantoidna trodimenzionalna struktura koja nastaje u kombinaciji tetraedarske molekule  $\text{CBr}_4$  s kloridnim ili bromidnim ionima (Slika 7).<sup>38</sup>



**Slika 7.** Prikaz trodimenzionalnih struktura koje nastaju povezivanjem halogenidnih iona i politopičnih donora halogenske veze u: a)  $\text{VAPVOY}^{38}$ , b)  $\text{VAPVUE}^{38}$  (kationi nisu prikazani na slici zbog jednostavnosti prikaza)

Korištenje neutralnih akceptora halogenske veze kao što su piridini, amini i karbonili vrlo je dobro istraženo. Takav tip akceptora omogućuje stvaranje različitih supramolekulskih arhitekture te posjeduje zanimljiva funkcionalna svojstva. Korištenje anionskih akceptora halogenske veze značajno je manje istraženo te stoga postoji veliki potencijal za njihovo proučavanje. Najjednostavniji primjeri halogenske veze u kojoj sudjeluju halogenidni ioni su  $\text{I}_3^-$  i  $\text{Br}_3^-$  ioni, te različiti drugi polijodidni i polibromidni ioni.<sup>40</sup> Za kristalno inženjerstvo su

najzanimljiviji sustavi u kojima su donori halogenske veze organske molekule koje posjeduju kovalentno vezan atom halogena.

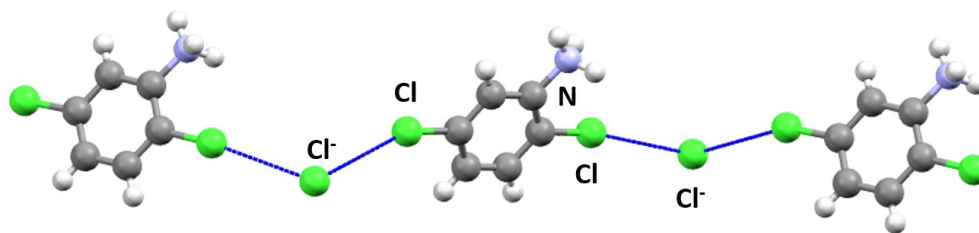
Vodikove i halogenske veze vrlo su često zajedno prisutne u anionskim koordinacijskim sferama. Broj liganada koji okružuju anion i tvore njegovu koordinacijsku sferu često je veći od onog osnovnog koji je potreban za održavanje principa neutralnog naboja.<sup>41</sup> U većini slučajeva ligandi koji se koriste su donori i vodikove veze te posjeduju donorska mjesta za nastajanje vodikove veze. Zbog toga se na formiranje anionskog adukta povezanog halogenskom vezom može gledati kao na supstituciju donora vodikove veze s donorom halogenske veze u koordinacijskoj sferi aniona. Primjerice, perkloratni anioni mogu ostvarivati 1, 2 ili čak 4 halogenske veze, dok bromidni i jodidni ioni u pravilu ostvaruju 2 ili 3 halogenske veze. S ovog stajališta, koordinacijski broj aniona se definira kao broj halogenskih veza ostvarenih s anionom, dok se ostale veze zanemaruju.

Broj halogenskih veza ostvarenih s anionom u kristalu varira i ovisi o molekulama od kojih se sustav sastoji, njihovoj strukturi i geometrijskim zahtjevima kristalnog pakiranja. Ovisno o koordinacijskoj sferi aniona halogenskom vezom vezane arhitekture možemo podijeliti u dvije skupine: dvokomponentne sustave i trokomponentne supramolekulske sustave. Ovakva podjela napravljena je zbog toga što pojedini sustavi posjeduju specifične karakteristike kao što su molekulska struktura podjedinica i broj komponenta, koje onda imaju utjecaj na broj ostvarenih halogenskih veza s anionima.<sup>39</sup>

### 2.5.1. Halogenidni ioni u dvokomponentnim sustavima

U dvokomponentnim sustavima halogenirani organski kation ponaša se kao donor halogenske veze, dok anion ima ulogu akceptora. Broj ostvarenih halogenskih veza u ovakvim sustavima najviše ovisi o načinu izjednačavanja naboja između različito nabijenih vrsta.<sup>39</sup> Donorski dio halogeniranog kationa (halogeni atom) iznimno rijetko tvori više od jedne halogenske veze. Zbog toga broj donorskih mjesta u molekuli kationa određuje i broj halogenskih veza koje je moguće ostvariti s anionom. Primjer za takve dvokomponentne sustave su halogenirani anilinski halogenidi. Monodentatni kation primorava potencijalno politopični anion da formira samo jednu halogensku vezu te stvara diskretne motive. Kationi koji pak na sebi imaju dva ili više halogenih atoma, ispoljuju potencijal aniona za ostvarivanje većih koordinacijskih brojeva (Slika 8). To za posljedicu ima stvaranje lanaca ili mreža unutar kristalnog pakiranja. Takvi diskretni motivi su brojniji, ali ne zbog toga što anioni preferiraju

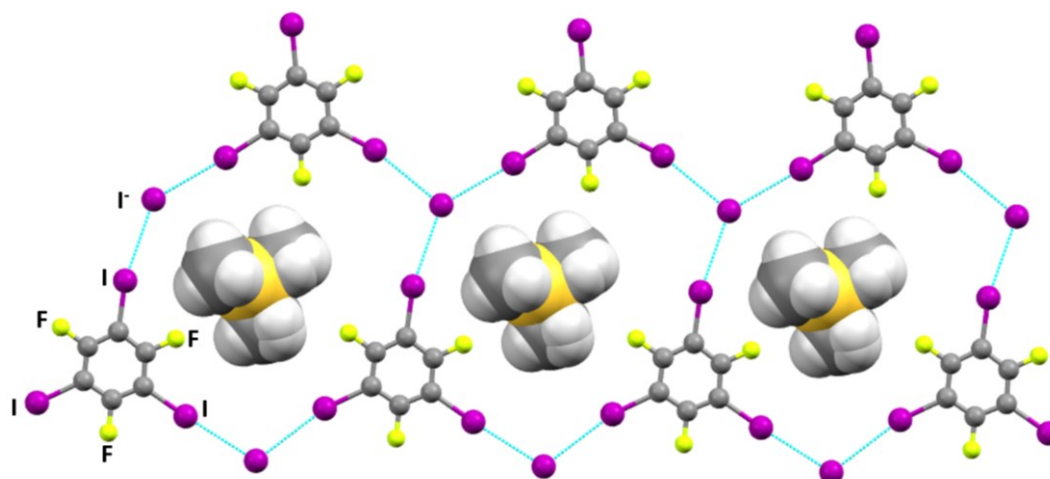
biti monotopični, već zbog toga što su monohalogenirani kationi brojniji od di- ili polihalogeniranih kationa.



**Slika 8.** Prikaz povezivanja u kristalnoj strukturi halogenirane anilinske soli gdje kloridni ioni pokazuju ditopičan karakter (EDUGUF<sup>42</sup>)

### 2.5.2. Halogenidni ioni u trokomponentnim sustavima

U trokomponentnim sustavima anion ima ulogu akceptora halogenske veze, kation nema aktivnu ulogu u nastajanju halogenske veze, dok se halogenska veza ostvaruje s trećom komponentom - neutralnim donatorom halogenske veze. Prvi takvi sustavi dobiveni su na način da su se u kristalnu strukturu soli uklopile molekule kloriranog otapala. U sustavima s mogućnosti nastajanja halogenskih veza favorizira se inkluzija halogeniranih otapala, na isti način kao što formiranje vodikovih veza favorizira inkluziju hidroksilnih otapala u kristalnu strukturu. Osim prethodno opisanih solvata, trokomponentni heterogeni sustavi se najčešće dizajniraju na način da se kao donori halogenske veze koriste ili halogenirani alkani ili perhalogenirani aromati. Za razliku od dvokomponentnih sustava u kojima na broj mogućih halogenskih veza utječe uravnoteživanje naboja prisutnog u sustavu, u trokomponentnim sustavima takvo ograničenje ne postoji. Broj, topologija i geometrija halogenskih veza ovisi samo o sposobnosti aniona da templatira molekulu donora.<sup>43</sup> Zbog navedenih svojstava, trokomponentni sustavi su pogodniji od dvokomponentnih za proučavanje koordinacijske kemije aniona.

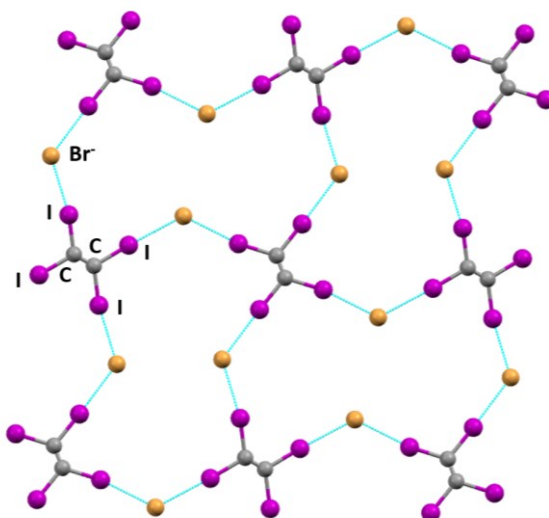


**Slika 9.** Prikaz povezivanja u trokomponentnom heterogenom sustavu koji se sastoji od **135tfib** u ulozi donora halogenske veze, jodidnih iona i kationa  $S(CH_3)_3^+$  (**CIZROT**<sup>44</sup>)

### 2.5.3. Supramolekulske mreže s halogenidnim ionima

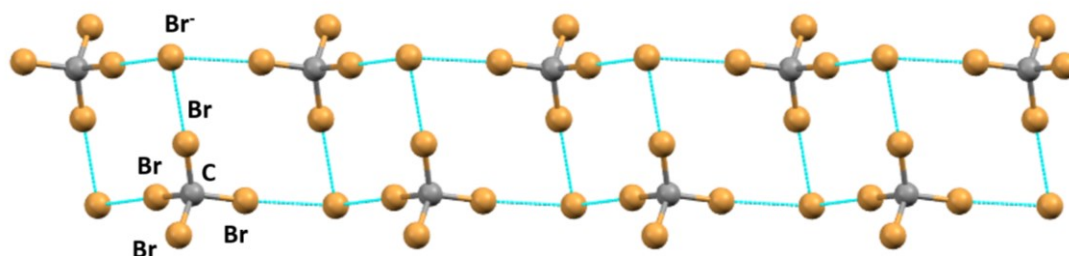
Kao što je već spomenuto, halogenidni ioni tvore veliki broj i različite vrste supramolekulskih arhitektura u kojima je primarna interakcija halogenska veza. Halogenidni ioni u pravilu sudjeluju kao akseptori dvije ili tri halogenske veze, međutim taj broj je moguće povećati i do 8 halogenskih veza.<sup>39</sup> Mogućnost nastajanja različitog broja halogenskih veza blisko je povezana s njihovom sferičnom prirodom. Na broj halogenskih veza koje se mogu ostvariti s anionom kao akceptorom izravno utječe i broj i geometrija donorskih mjesta na molekuli donora te veličina i priroda kationa prisutnog u sustavu. Zbog toga ne iznenađuje činjenica da primjena slabo koordinirajućih kationa i samih halogenidnih iona pogoduje većim koordinacijskih brojevima.

Ditopični donori halogenske veze ispoljavaju svojstvo halogenidnih iona da se ponašaju kao ditopični akseptori halogenske veze pa na taj način nastaju lanci. S obzirom na kut između donora i akceptora halogenske veze te s obzirom na geometriju donorskih mjesta na molekuli donora mogu nastajati i linearne, zig-zag ili helikoidalne strukture. Kada ditopični halogenidni ioni stupe u interakciju s politopičnim donorima halogenske veze nastaju dvodimenzionalne topologije.



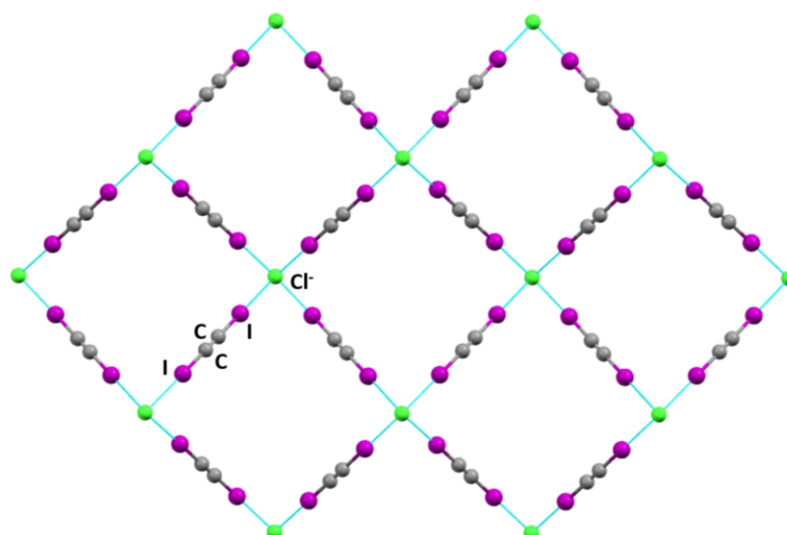
**Slika 10.** Prikaz mrežne strukture koja nastaje povezivanjem ditopičnih bromidnih iona i politopičnih donora halogenske veze u PAWBOE<sup>45</sup> (kationi nisu prikazani na slici zbog jednostavnosti prikaza)

Drugi način za nastajanje takvih topologija jest s tritopičnim donorima halogenske veze koji se izmjenjuju s halogenidnim ionima na čvorovima. Za oba načina povezivanja karakteristično je da halogenidni ioni poprime piramidalnu geometriju te formiraju strukture koje liče na pčelinje saće.<sup>46</sup> Još jedna topologija koja se često susreće u sustavima s tritopičnim halogenidnim ionima je popločavanje. U takvim sustavima halogenidni ioni se nalaze na čvorovima mreža i premošćuju di-, tri- ili tetratopične donore halogenske veze stvarajući tako rombove i osmerokute koji se izmjenjuju u popločavanju. Najrjeđe susretani oblik topologije su vrpce, a one nastaju kombinacijom tritopičnih halogenidnih iona koji imaju ulogu čvorova (piramidalni ili T-oblik) te se udružuju s linearnim ditopičnim donorima halogenske veze.



**Slika 11.** Prikaz mrežne strukture koja nastaje povezivanjem tritopičnih bromidnih iona i politopičnih donora halogenske veze u TPCBBR<sup>47</sup> (kationi nisu prikazani na slici zbog jednostavnosti prikaza)

Što se tiče tetratopičnih halogenida, oni mogu tvoriti dvodimenzionalne ili trodimenzionalne topologije. Najvažniji parametri koji će određivati vrstu nastale topologije su kutovi koje zatvaraju nastale halogenske veze oko aniona. Kada je raspored četiri nastale halogenske veze blizu planarnom, nastaju dvodimenzionalne topologije (Slika 11). Primjer takvih supramolekulskih arhitektura su mreže u kojima su tetratopični akceptori halogenske veze prisutni na čvorovima i udružuju se s ditopičnim donorima koji premošćuju anione. Primjer trodimenzionalnih arhitektura su "adamantanske" mreže koje se formiraju samoudruživanjem tetratopičnih i tetraedarskih halogenida s tetratopičnim donorima halogenske veze. Svi navedeni primjeri ukazuju na to da anionski templativano samoudruživanje može biti vrlo lako ugodivo i izrazito robustno.



**Slika 12.** Prikaz mrežne strukture ZOMWAZ<sup>48</sup> koja nastaje povezivanjem tetratopičnih kloridnih iona i politopičnih donora halogenske veze (kationi nisu prikazani na slici zbog jednostavnosti prikaza)

## 2.6. Pretraga baze strukturnih podataka

Baza strukturnih podataka Cambridge Structural Database je u siječnju 2020. godine sadržavala je 1037850 skupova podataka o kristalnim i molekulskim strukturama organskih spojeva te spojeva koji osim atoma ugljika u sebi sadrže atome metala i polumetala. Navedeni podaci prikupljeni su difrakcijom rentgenskog i neutronske zračenja na jediničnim kristalima te difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastim uzorcima. Baza podataka pretraživana je programom ConQuest u svrhu ispitivanja mogućnost nastanka višekomponentnih sustava koji uključuju odabrane donore halogenske veze te halogenidne ione kao akceptore.

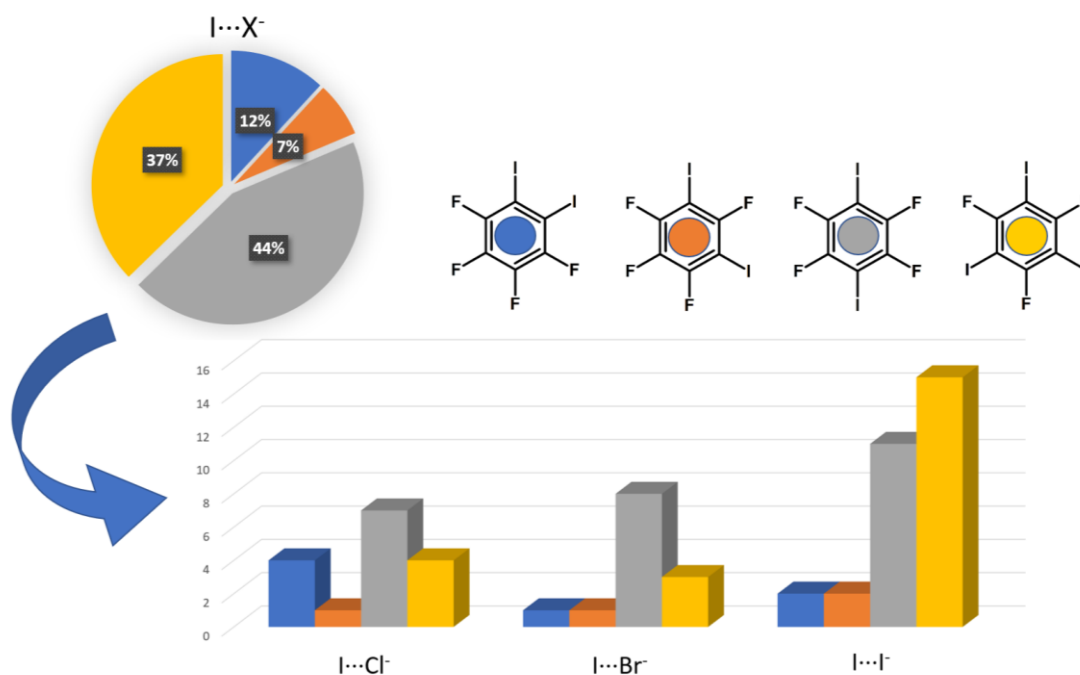
Proučavanjem i analizom struktura u bazi podataka Cambridge Structure Database utvrđena je prisutnost halogenske veze u onim strukturama za koje vrijedi da je udaljenost između atoma u kontaktu kraća od sume van der Waalsovog radijusa za donorski atom halogenske veze (175, 185 i 198 pm za Cl, Br i I) te Paulingovog ionskog radijusa za akceptorski atom (136, 181, 195 i 216 za F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> i I<sup>-</sup>). Uočene duljine halogenskih veza u većini struktura znatno su kraće od navedenih vrijednosti što ide u prilog činjenici da su anioni vrlo snažni akceptori halogenske veze. Jačina halogenske veze izravno ovisi o elektronskoj gustoći prisutnoj na mjestu interakcije. Pošto su halogenidni ioni izuzetno bogati elektronima udaljenost između atoma je kraća te je sama veza jača.

### 2.6.1. Pretraga prema motivu perhalogeniranih donora halogenske veze

U ovom radu korišteno je pet različitih perhalogeniranih donora halogenske veze: tetrafluor-1,2-dijodbenzen (**12tfib**), tetrafluor-1,3-dijodbenzen (**13tfib**), tetrafluor-1,4-dijodbenzen (**14tfib**), 1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen (**135tfib**), 1,4-dibromtetrafluorbenzen (**14tfbb**).

Pretraživanjem strukturnih podataka za motiv molekule **12tfib** pronađeno je 69 skupova podataka, za **13tfib** pronađeno 42, a za **14tfib** 435 skupova. Što se tiče strukturnih podataka za **135tfib** pronađeno je 129 skupova podataka, a za **14tfbb** 51 skupova. Budući da je pretraga ograničena na halogenidne ione kao akceptore halogenske veze, baza podataka je najprije pretražena s obzirom na ostvarivanje halogenske veze  $I \cdots X^-$ , odnosno  $Br \cdots X^-$ , za X = F, Cl, Br, I.





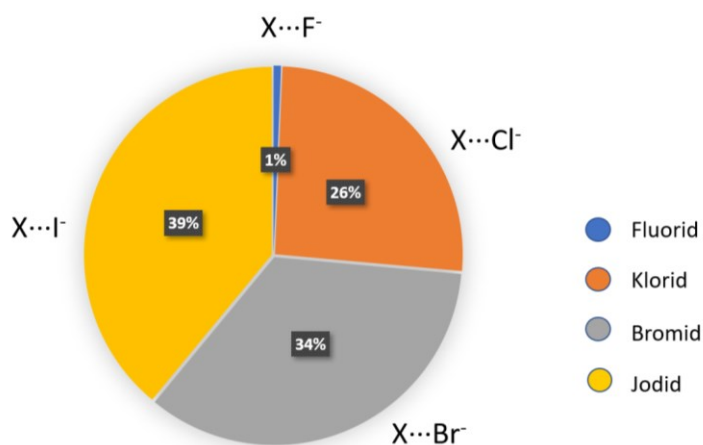
**Slika 13.** Brojnost strukturnih podataka pohranjenih u bazi strukturnih podataka CSD za višekomponentne sustave s perhalogeniranim donorima halogenske veze koji sadrže  $I \cdots X^-$  kontakte te raspodjela brojnosti sustava s obzirom na pojedini halogenidni ion

Rezultati izvedene pretrage ukazuju na to da su najviše istraženi višekomponentni sustavi s **14tfib** (26 struktura). Također je uočeno da je u bazi pohranjeno više kristalnih struktura s  $I \cdots X$ , nego s halogenskom vezom  $Br \cdots X^-$ . Pronađena je samo jedna struktura s halogenidnim ionima u kojoj je donor halogenske veze **14tfbb**. Halogenskoj vezi  $I \cdots X^-$  u slučaju višekomponentnih sustava s **12tfib** pripada 7 struktura, s **13tfib** 4 strukture, a kod sustava s **135tfib** 22 strukture.

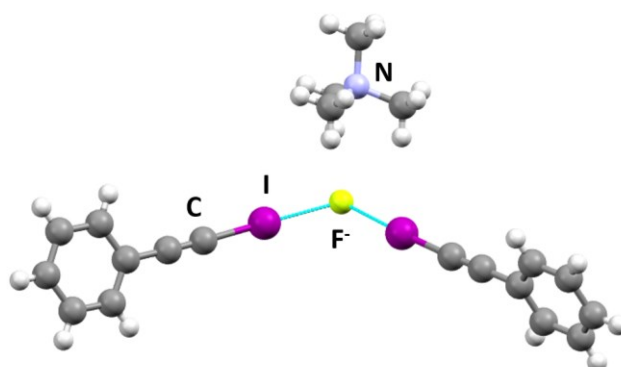
### 2.6.2. Pretraga prema motivu halogenidnog akceptora

Baza je pretražena za svaki od halogenidnih iona koji sudjeluju kao akceptori halogenske veze. Uočeno je da su najmanje istražni sustavi s fluoridnim ionima (5 skupova podataka), dok su najviše istraženi višekomponentni sustavi s jodidnim ionima (307 skupova podataka). U slučaju višekomponentnih sustava s fluoridnim ionima donorski atom halogenske veze je jod koji potječe iz halogeniranog alkina. (Slika 15)

Za kloridni ion dobivena su 203 skupa podataka dok su za bromidni ion dobivena 272 skupa podataka. Velik broj halogenski vezanih anionskih arhitektura dobiven je ugradnjom kloriranih otapala kao što su kloroform ili diklormetan u kristalnu strukturu.<sup>49,50</sup> Vrlo mali broj struktura u CSD-u, a koje posjeduju anione vezane halogenskom vezom su dobivene u svrhu proučavanja anionske koordinacije u halogenskoj vezi.



**Slika 14.** Brojnost strukturalnih podataka pohranjenih u bazi strukturalnih podataka CSD za višekomponentne sustave s halogenidnim ionima koji sadrže  $I \cdots X^-$  halogensku vezu



**Slika 15.** Prikaz višekomponentnog sustava ZOMNUK<sup>51</sup> u kojem fluoridni ioni sudjeluju kao akceptori halogenske veze

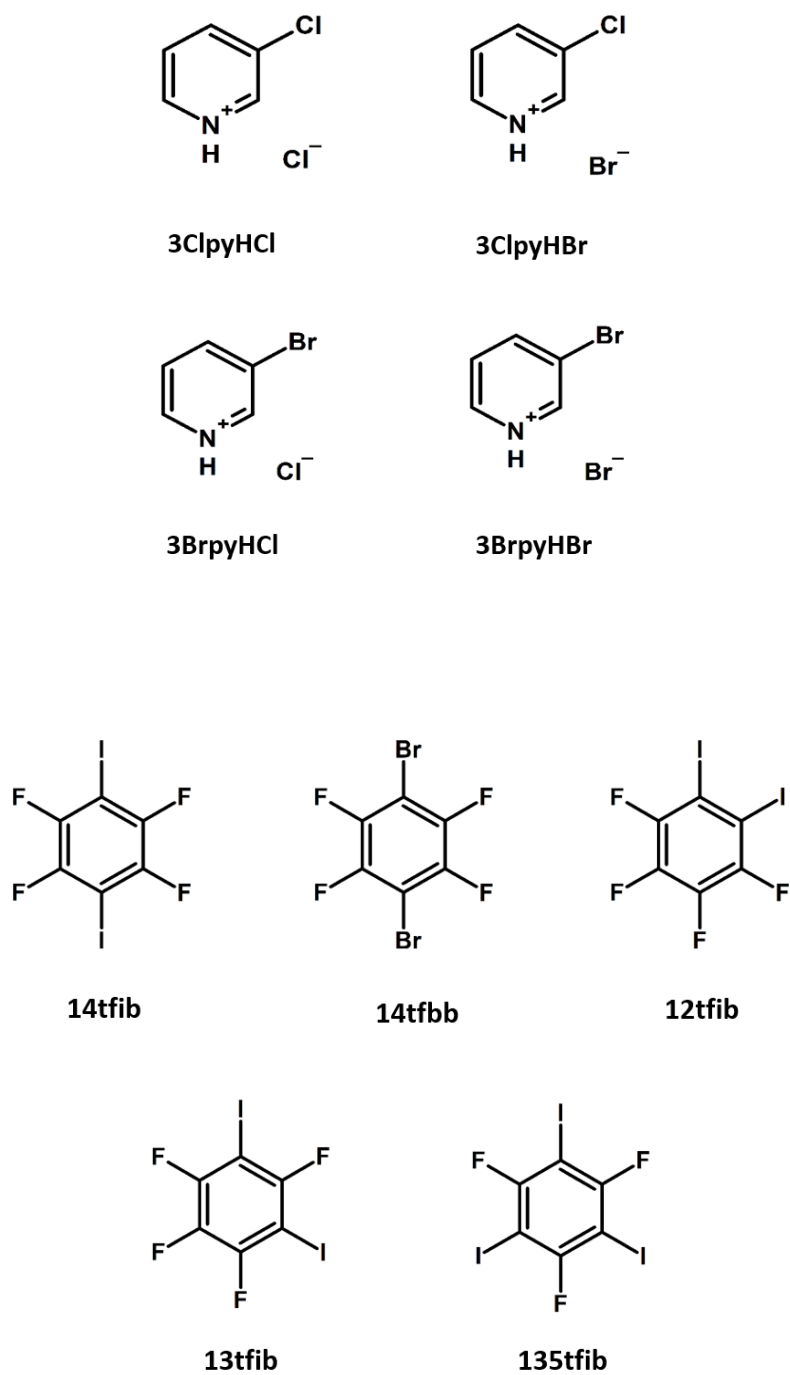
## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Opis polaznog materijala

Svi polazni materijali korišteni prilikom sinteze i kristalizacije korišteni su bez prethodnog pročišćavanja. Pregled njihovog podrijetla, molarnih masa, tališta i vrelišta dan je u tablici 1, dok su molekulske strukture piridinijevih soli i perhalogeniranih donora halogenske veze prikazani na slici 15. Popis korištenih kratica i akronima dan je u poglavlju 7. (tablica 13).

Tablica 1. Pregled podrijetla i čistoće korištenih spojeva i otapala te njihove molarne mase, tališta i vrelišta

Spoj	Proizvođač	$M_r$	$t_f/ ^\circ\text{C}$	$t_v/ ^\circ\text{C}$
3-klorpiridin	Aldrich	113,54	*	148–151
3-brompiridin	Aldrich	158,00	*	173
Tetrafluor-1,2-dijodbenzen	Aldrich	401,87	49–50	*
Tetrafluor-1,3-dijodbenzen	Aldrich	401,87	22–23	*
Tetrafluor-1,4-dijodbenzen	Aldrich	401,87	107–110	*
1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen	Aldrich	509,75	153	*
1,4-dibromtetrafluorbenzen	Aldrich	307,87	78–81	*
Klorovodična kiselina, 37 %	Gram Mol	36,46	–114	–85
Bromovodična kiselina, 48 %	Acros Organics	80,91	–86	–66
Acetonitril	J. T. Baker	41,05	–48	81–82
Etanol, 96%	Carlo Erba	46,07	–114	78
Metanol	Carlo Erba	32,04	–97	64
Diklormetan	Carlo Erba	84,93	–97	39,8–40
Kloroform	Scharlau	119,37	–63	61
Benzen	Kemika	78,11	5	80
Piridin	Fisher Chemical	79,10	–41	115
Nitrometan	Kemika	61,04	–29	101,2
Tetraklormetan	Carlo Erba	153,82	–23	76,7



Slika 16. Molekulske formule piridinijevih soli i perhalogeniranih donora halogenske veze

## 3.2. Priprava spojeva

Piridinijeve soli korištene u ovom radu pripravljene su sintezom iz otopine, dok su kokristali dobiveni sintezom iz otopine i mehanokemijskom sintezom iz piridinijevih soli i perhalogeniranih donora halogenske veze.

### 3.2.1. Sinteza piridinijevih soli

**3ClpyHCl**, **3ClpyHBr**, **3BrpyHCl** i **3BrpyHBr** dobiveni su sintezom iz acetonitrila. Za sintezu **3ClpyHCl** i **3ClpyHBr** u 2mL acetonitrila dodano je 0,250 mL otopine 3-klorpiridina u koju se dodalo 80  $\mu$ L koncentrirane klorovodične, odnosno bromovodične kiseline. Nakon nekoliko dana nastali su bezbojni kristali koji su profiltrirani uz sniženi tlak. Za sintezu **3BrpyHCl** i **3BrpyHBr** korištene su iste količine reaktanata kao i za sintezu 3-klorpiridinijevih soli. Samo je u slučaju 3-brompiridinijevih soli korištena otopina 3-brompiridina, u koju se također dodalo 80  $\mu$ L koncentrirane klorovodične, odnosno bromovodične kiseline. Kristali **3BrpyHBr** nastali su vrlo brzo, odmah po dodatku bromovodične kiseline, dok su kristali **3BrpyHCl** izolirani tek nakon nekoliko dana.

### 3.2.2. Mehanokemijska sinteza kokristala

Mehanokemijska sinteza kokristala rađena je u kugličnom mlinu Retsch MM200 metodom mljevenja potpomognutog kapljevinom, LAG (prema eng. *liquid-assisted grinding*). Svi mehanokemijski pokusi provedeni su u posudicama od nehrđajućeg čelika volumena 10 mL, dok su varirani ostali parametri mehanokemijske sinteze. Prilikom sinteze korištena su različita otapala, različiti molarni omjeri reaktanata te različit broj i veličina kuglica. U jednom mehanokemijskom pokusu korištene su ili 2 kuglice od nehrđajućeg čelika promjera 7 mm ili jedna kuglica od nehrđajućeg čelika promjera 12 mm. Svi pokusi su provedeni uz frekvenciju vibracija posudica 25Hz u trajanju 30 min.

**Tablica 2.** Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala s 3-klorpiridinijevim solima gdje A predstavlja akceptor, a D donor halogenske veze

Reaktanti		Omjer reaktanata	$m(A)$ / mg	$m(D)$ ili $V(D)$	Otapalo	$V$ / $\mu\text{L}$	Veličina kuglice / mm		
A	D								
3ClpyHCl	14tfib	4:1	88,9	60 mg	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	10	7		
		1:1	14,8	40 mg		20	12		
	14tfbb	4:1	116,1	60 mg		10	7		
		1:1	19,4	40 mg		20	12		
	13tfib	4:1	37,1	9 $\mu\text{L}$		10	7		
		1:1	22,5	23 $\mu\text{L}$		5	12		
	12tfib	4:1	38,7	20 mg		10	7		
		2:1	29,7	40 mg		20	12		
	135tfib	4:1	38,7	20 mg		10	7		
		1:1	11,7	40 mg		20	12		
	3ClpyHBr	14tfib	4:1	38,7		20 mg	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	10	7
			1:1	19,4		40 mg		20	14
14tfbb		4:1	37,9	15 mg	10	7			
		1:1	30,9	40 mg	20	12			
13tfib		1:1	29,3	22,5 $\mu\text{L}$	20	12			
12tfib		4:1	38,7	20 mg	10	7			
		2:1	38,7	40 mg	20	12			
135tfib		1:1	15,2	40 mg	20	12			

**Tablica 3.** Eksperimentalni podaci za mehanokemijsku sintezu kokristala s 3-brompiridinijevim solima gdje A predstavlja akceptor, a D donor halogenske veze

Reaktanti		Omjer reaktanata	$m(A)$ / mg	$m(D)$ ili $V(D)$	Otapalo	$V$ / $\mu\text{L}$	Veličina kuglice / mm	
A	D							
3BrpyHCl	14tfib	4:1	115,5	60 mg	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	20	7	
		1:1	28,9	60 mg		20	7	
		1:1	19,4	40 mg		20	12	
		1:1	28,9	60 mg	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	20	7	
		1:1	28,9	60 mg	CCl <sub>4</sub>	20	7	
		1:1	28,9	60 mg	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20	7	
		1:1	28,9*	60 mg	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	20	7	
	14tfbb	1:1	25,6	40 mg	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	20	12	
	13tfib	4:1	38,7	9 $\mu\text{L}$	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	10	7	
		1:1	29,1	23 $\mu\text{L}$		5	12	
	12tfib	2:1	38,7	40 mg		20	12	
	135tfib	1:1	19,4	40 mg		20	12	
	3BrpyHBr	14tfib	1:1	19,4		40 mg	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	20
		14tfbb	4:1	37,9	15 mg	10		7
13tfib		1:1	30,9	40 mg	20	12		
		1:1	29,1	22,5 $\mu\text{L}$	20	12		
12tfib		2:1	38,7	40 mg	20	12		
135tfib		1:1	18,7	40 mg	20	12		

\* u smjesu dodana matrica, 86,7 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3.2.3. *Sinteza kokristala iz otopine*

Za pripravu jediničnih kristala korištena je metoda sinteze kokristala iz otopine. Kao otapala korišteni su: etanol, metanol, diklormetan, klorofom, piridin i benzen. Za kristalizaciju su osim čistih otapala korištene i smjese otapala. U 2 mL korištenog otapala ili smjese otapala, dodano je oko 30 mg smjese donora halogenske veze i odgovarajuće piridinijeve soli u molarnom omjeru 1:4. Tako dobivena smjesa bila je zagrijavana i miješana vibracijskom miješalicom sve dok se nije dobila bistra otopina. Posudica za kristalizaciju s takvom bistrom otopinom ostavljena je na sobnoj temperaturi sve do nastanka kristala produkta. Na kristalima zadovoljavajuće kvalitete provedeni su pokusi rentgenske difrakcije kako bi se odredila kristalna i molekulska struktura dobivenog produkta. U tablicama 4, 5, 6 i 7 dani su eksperimentalni podaci za sintezu kokristala iz otopine.

**Tablica 4.** Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala 3-klorpiridinijevih soli iz otopine gdje A predstavlja akceptor, a D donor halogenske veze

Reaktanti		Omjer reaktanata	m(A) / mg	m(D) / mg	Otapalo	V / mL
A	D					
3ClpyHCl	14tfib	4:1	14,8	10,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
					CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CHCl <sub>3</sub>	2,0
	14tfbb	4:1	19,4	10,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
					CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CHCl <sub>3</sub>	2,0
	13tfib	4:1	14,8	10,0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CHCl <sub>3</sub>	2,0
					EtOH + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					EtOH + CHCl <sub>3</sub>	2,0
	12tfib	4:1	14,8	10,0	EtOH	2,0
					CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CHCl <sub>3</sub>	2,0
EtOH + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>					2,0	
EtOH + CHCl <sub>3</sub>					2,0	



**Tablica 5.** Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala 3-klorpiridinijevih soli iz otopine gdje A predstavlja akceptor, a D donor halogenske veze

Reaktanti		Omjer reaktanata	$m(A)/mg$	$m(D)/mg$	Otopalo	$V / mL$
A	D					
3ClpyHBr	14tfib	4:1	19,7	10,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
					CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CHCl <sub>3</sub>	2,0
	14tfbb	4:1	20,2	8,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
					CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CHCl <sub>3</sub>	2,0
	13tfib	4:1	19,7	10,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
					CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CHCl <sub>3</sub>	2,0
					EtOH + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					EtOH + CHCl <sub>3</sub>	2,0
	12tfib	4:1	19,7	10,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
					CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CHCl <sub>3</sub>	2,0
					EtOH + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					EtOH + CHCl <sub>3</sub>	2,0

**Tablica 6.** Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala 3-brompiridinijevih soli iz otopine gdje A predstavlja akceptor, a D donor halogenske veze

Reaktanti		Omjer reaktanata	$m(D)/mg$	$m(X)/mg$	Otopalo	V / mL
A	D					
3BrpyHCl	14tfib	4:1	19,4	10,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
					CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CHCl <sub>3</sub>	2,0
	14tfbb	4:1	20,1	8,0	EtOH	2,0
					EtOH + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CHCl <sub>3</sub>	2,0
	13tfib	4:1	19,4	10,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
					CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CHCl <sub>3</sub>	2,0
					EtOH + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					EtOH + CHCl <sub>3</sub>	2,0
	12tfib	4:1	19,4	10,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
					CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					CHCl <sub>3</sub>	2,0
					EtOH + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					EtOH + CHCl <sub>3</sub>	2,0

**Tablica 7.** Eksperimentalni podaci za sintezu kokristala 3-brompiridinijevih soli iz otopine gdje A predstavlja akceptor, a D donor halogenske veze

Reaktanti		Omjer reaktanata	$m(A) / \text{mg}$	$m(D) / \text{mg}$	Otopalo	$V / \text{mL}$
A	D					
3BrpyHBr	14tfib	4:1	23,7	10,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
					EtOH + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					MeOH + ACN	2,0
					EtOH + CHCl <sub>3</sub>	2,0
					Py	2,0
	14tfbb	4:1	37,8	15,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
					EtOH + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					MeOH + ACN	2,0
					EtOH + CHCl <sub>3</sub>	2,0
					Py	2,0
	13tfib	4:1	23,7	10,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
					EtOH + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0
					MeOH + ACN	2,0
					EtOH + CHCl <sub>3</sub>	2,0
					Py	2,0
	12tfib	4:1	23,7	10,0	EtOH	2,0
					MeOH	2,0
EtOH + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>					2,0	
MeOH + ACN					2,0	
EtOH + CHCl <sub>3</sub>					2,0	
Py					2,0	

### 3.3. Instrumentne metode

#### 3.3.1. Difrakcija rentgenskog zračenja na praškastom uzorku

Difraktogrami praškastih uzoraka snimljeni su rentgenskim difraktometrom PHILIPS PW 1840. Za prikupljanje podataka i upravljanje difraktometrom korišten je programski paket *Philips X'Pert Data Collector*® 1.3e.<sup>52</sup>

Produkti dobiveni mehanokemijskom sintezom nanoseni su na nosač uzorka (izjetkanu staklenu pločicu) tako da su pokrivali površinu od približno 0,5 cm<sup>2</sup> te su poravnati predmetnim stakalcem da se dobije što ravnija površina. Kao izvor rentgenskog zračenja korištena je rentgenska cijev s bakrenom anodom i valnim duljinama izlaznog snopa zračenja  $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$  i  $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$ . Omjer intenziteta  $K_{\alpha 1} / K_{\alpha 2}$  iznosio je 0,5. Radni napon cijevi iznosio je 40 kV, a katoda je grijana strujom jakosti 40 mA. Difrakcijski maksimumi su bilježeni u području  $2\Theta$  od 3° do 40°. Nakon snimanja je iz difraktograma uklonjena  $K_{\alpha 2}$  komponenta te su difrakcijskim maksimumima pripisane vrijednosti položajnih kuteva i intenziteti. Obrada i usporedba dobivenih difraktograma provedene su uporabom seta programa *Philips X'Pert Graphic & Identify*.<sup>53</sup>

#### 3.3.2. Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima

Jedinični kristali pripremljenih kokristala pričvršćivani su na staklenu nit bezbojnim lakom. Tako pripremljeni uzorci učvršćeni su na goniometarsku glavu te instalirani na četverokružni difraktometar *Xcalibur 3 Kappa CCD*, tvrtke *Oxford Diffraction*. Izvor rentgenskog zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom ( $\lambda = 0,71073 \text{ nm}$ ) radnog napona 50 kW, zagrijavana strujom jakosti 40 mA. Radom uređaja upravljano je programskim paketom *CrysAlis RED 171.34*, na temelju 15 difrakcijskih slika.<sup>54</sup> S parametrima određenih jediničnih ćelija te pomoću programskog paketa *CrysAlis RED 171.34*, optimizirani su difrakcijski pokusi i postupci prikupljanja podataka. Broj referentnih difrakcijskih slika kojima je provjeravana stabilnost spoja ovisio je o ukupnom broju difrakcijskih slika potrebnom za prikupljanje 99,0 % simetrijski neovisnih podataka. Strukture su rješavane direktnim metodama uporabom kristalografskog programa *SHELXS*, a njihovi osnovni strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata koristeći kristalografski

program *SHELXL*.<sup>55</sup> Dobiveni podaci obrađivani su programskim paketom *WinGX 1.64.05*.<sup>56</sup> Za prikaz molekulskih i kristalnih struktura korišteni su programi *Mercury v3.10*. i *POVRay*.<sup>57,58</sup>

### 3.3.3. Termička istraživanja

Razlikovna pretražna kalorimetrija, DSC (prema eng. *differential scanning calorimetry*) provedena je na kalorimetru Mettler-Toledo DSC 823. Usitnjeni uzorci su najprije izvagani, a zatim stavljeni u aluminijsku posudicu volumena 40  $\mu\text{L}$ . Termička istraživanja su provedena u struji dušika u temperaturnom intervalu 25 do 300 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . Rezultati mjerenja obrađeni su programom *Mettler STARe Evaluation Software v15.00*.<sup>59</sup>

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati i rasprava sinteze kokristala

U ovom radu sintetizirane su soli 3-halogenpiridina: 3-klorpiridinijev klorid (**ClpyHCl**), 3-klorpiridinijev bromid (**ClpyHBr**), 3-brompiridinijev klorid (**BrpyHCl**) i 3-brompiridinijev bromid (**BrpyHBr**), s ciljem da se pri kokristalizaciji s jakim donorima halogenske veze izuči donorski potencijal halogenih atoma supstituiranih na kationu. Istražena su akceptorska svojstva i topičnost halogenidnih iona u sustavima s klasičnim perhalogeniranim donorima halogenske veze te način na koji supstituenti na piridinskom kationu utječu na ostvarivanje supramolekulske arhitekture.

U svrhu izučavanja mogućnosti nastanka kokristala sintetiziranih soli s perhalogeniranim donorima halogenske veze **12tfib**, **13tfib**, **135tfib**, **14tfib** i **14tfbb**, provedene su mehanokemijske sinteze u čvrstom stanju i kristalizacije iz otopine. Kokristali su pripremljeni mehanokemijskom sintezom koristeći male količine otapala i različite molarne omjere reaktanata. Ishod sinteze pratio se usporedbom rentgenskih difraktograma reaktanata i produkata. Dobiveni produkti su identificirani usporedbom njihovih difraktograma s izračunatim difraktogramima na temelju strukturnih podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima. Uz navedeno, sintetizirani produkti su okarakterizirani i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom.

Mehanokemijski pokusi pokazali su se dobrima za brzo i učinkovito ispitivanje mogućnosti pripreme kokristala sintetiziranih soli i odabranih perhalogeniranih donora halogenske veze. Sumirani rezultati mehanokemijskih sinteza kokristala prikazani su u tablici 8. Mljevenjem odgovarajućih soli i **14tfib** u stehiometrijskom odnosu 1:1 pripremljeni su kokristali (**3ClpyHCl**)(**14tfib**) i (**3BrpyHCl**)(**14tfib**). Jedinični kristali pogodni za difrakcijske pokuse dobiveni su iz diklormetana. Mljevenjem piridinijevih soli i **12tfib** u stehiometrijskom odnosu 1:2 pripremljeni su kokristali (**3ClpyHCl**)<sub>2</sub>(**12tfib**) i (**3BrpyHCl**)<sub>2</sub>(**12tfib**), dok su kristali za rentgensku difrakciju također dobiveni iz diklormetana. Ostali pokušaji kristalizacije rezultirali su izdvajanjem polaznih reaktanata ili kristalizacijom polazne 3-klorpiridinijeve ili 3-brompiridinijeve soli.

Tablica 8. Rezultati mehanokemijskih sinteza

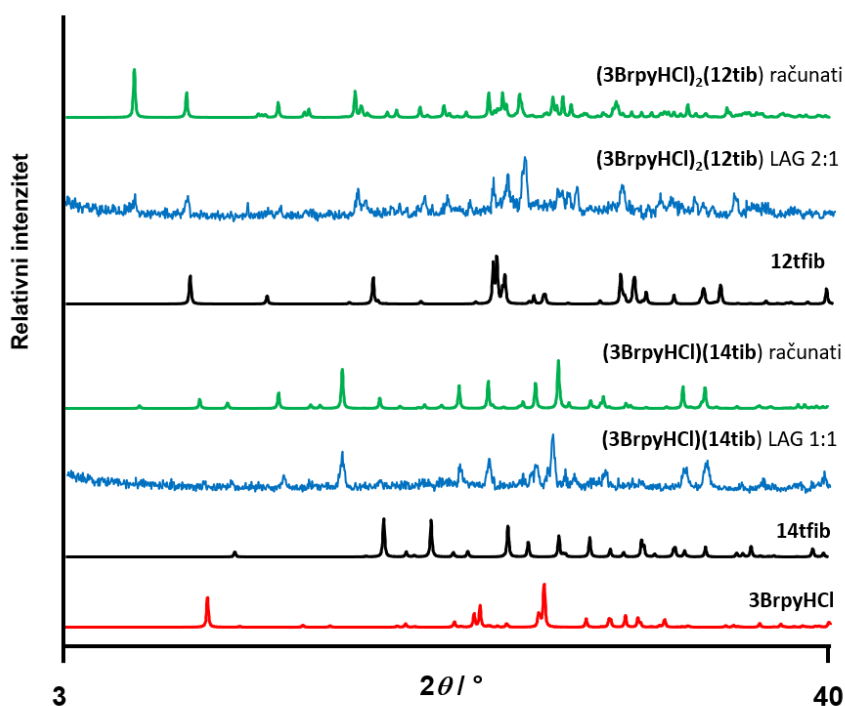
Reaktanti		Omjer reaktanata	Otapalo	V / $\mu$ L	Veličina kuglice / mm	Ishod
A	D					
3BrpyHCl	14tfib	1:1	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	20	12	(3BrpyHCl)(14tfib)
	14tfbb	1:1		20	12	kristalni produkt
	13tfib	1:1		5	12	kristalni produkt
	12tfib	1:1		10	12	(3BrpyHCl) <sub>2</sub> (12tfib) + 12tfib
		2:1		20	12	(3BrpyHCl) <sub>2</sub> (12tfib)
	135tfib	1:1		20	12	kristalni produkt + smjesa
3BrpyHBr	14tib	1:1		20	12	kristalni produkt
	14tfbb	1:1		20	12	kristalni produkt + 3BrpyHBr
	13tfib	1:1		20	12	kristalni produkt
	12tfib	2:1		20	12	kristalni produkt
	135tfib	1:1		20	12	kristalni produkt
3ClpyHCl	14tib	1:1	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	20	12	(3ClpyHCl)(14tfib)
	14tfbb	1:1		20	12	kristalni produkt
	13tfib	1:1		20	12	kristalni produkt
	12tfib	2:1		20	12	(3ClpyHCl) <sub>2</sub> (12tfib)
	135tfib	1:1		20	12	smjesa
3ClpyHBr	14tib	1:1		20	12	kristalni produkt
	14tfbb	1:1		20	12	kristalni produkt
	13tfib	1:1		20	12	kristalni produkt
	12tfib	2:1		20	12	kristalni produkt + 12tfib
	135tfib	1:1		20	12	kristalni produkt + smjesa

Tablica 9. Rezultati sinteza iz otopine

Reaktanti		Omjer reaktanata	m(A)/ mg	m(D)/ mg	Otapalo	V / mL	Ishod
A	D						
3BrpyHCl	14tfib	1:1	19,4	10,0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0	(3BrpyHCl)(14tfib)
3BrpyHCl	12tfib	2:1	14,8	10,0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0	(3BrpyHCl) <sub>2</sub> (12tfib)
3ClpyHCl	14tfib	1:1	19,4	10,0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0	(3ClpyHCl)(14tfib)
3ClpyHCl	12tfib	2:1	14,8	10,0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,0	(3ClpyHCl) <sub>2</sub> (12tfib)

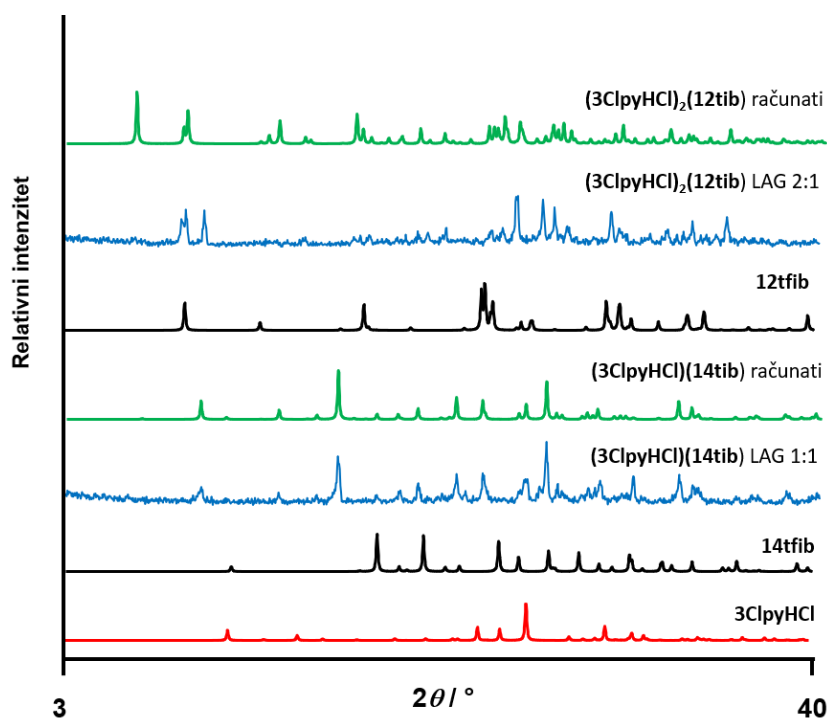
#### 4.1.1. Rezultati mehanokemijske sinteze

Prilikom ispitivanja mogućnosti nastajanja kokristala najprije je bilo potrebno optimizirati reakcijske uvjete mehanokemijske sinteze. Optimizacija je izvršena na sustavu s jednom odabranom kloridnom soli – **3BrpyHCl**, pošto je utvrđeno da su kokristali soli s istim donatorom halogenske veze izostrukturni. Nakon provedenih mehanokemijskih sinteza, na dobivenim praškastim produktima provedeni su difrakcijski pokusi. Sumirani rezultati mehanokemijskih sinteza uz pripadajuće difraktograme prikazani na slikama 17 i 18. Kokristali **(3ClpyHCl)(14tfib)**, **(3BrpyHCl)(14tfib)**, **(3ClpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)** i **(3BrpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)** su uspješno sintetizirani mehanokemijskom sintezom uz dodatak male količine nitrometana, koristeći reaktante u točnom stehiometrijskom omjeru. Uspješnost sinteze se može vidjeti iz difraktograma prahova čiji se difrakcijski maksimumi podudaraju s maksimumima difraktograma računatih na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusima difrakcije rentgenskog zračenja na priređenim jediničnim kristalima. Svi ostali difraktogrami praškastih uzoraka nalaze se u poglavlju 8.



**Slika 17.** Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, produkata mehanokemijske sinteze te difraktograma računatih na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusima difrakcije rentgenskog zračenja na priređenim jediničnim kristalima za kokristale s **3BrpyHCl**.





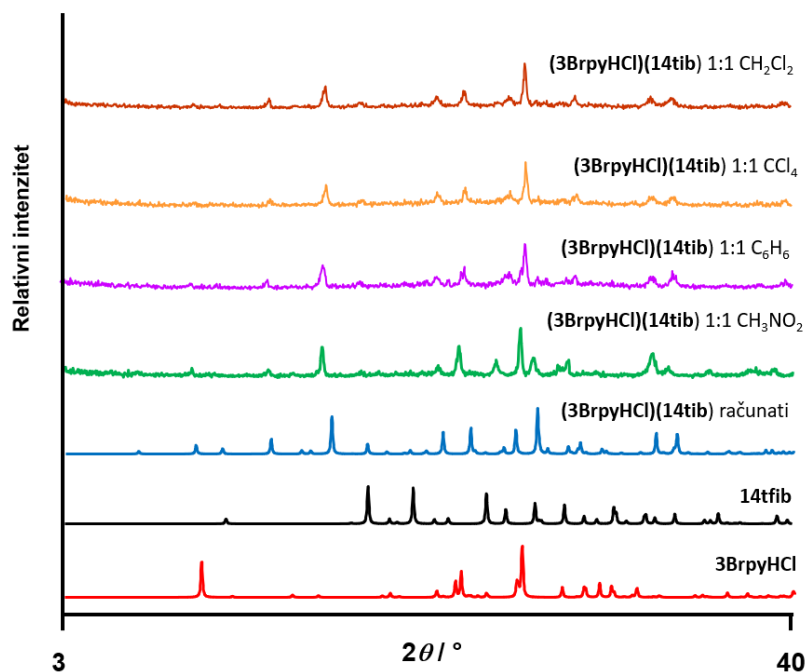
**Slika 18.** Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, produkata mehanokemijske sinteze te difraktograma računatih na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusima difrakcije rentgenskog zračenja na priređenim jediničnim kristalima za kokristale s **3ClpyHCl**

#### 1) Kokristalizacija 3-bromopiridinijevog klorida s tetrafluor-1,4-dijodbenzenom

Mehanokemijski pokusi kokristalizacije 3-bromopiridinijevog klorida s **14tfib** najprije su bili provedeni u stehiometrijskom omjeru 1:1 koristeći kuglice od nehrđajućeg čelika veličine 7 mm u trajanju od pola sata. Dobiven je praškasti produkt čiji je difraktogram sadržavao maksimume koji su se podudarali s reaktantima, osobito s maksimumima **14tfib**. Zbog toga je provedeno mljevenje u stehiometrijskom odnosu 4:1 u korist piridinijeve soli. Na taj način je dobiven praškasti produkt čiji je difraktogram sadržavao maksimume nove kristalne faze, međutim dio maksimuma je i dalje odgovarao smjesi reaktanata. Sintezom iz otopine pripremljen je kokristal **(3ClpyHCl)(14tfib)** sa stehiometrijom 1:1 pa je bilo potrebno naći uvjete mehanokemijske sinteze pri kojima dolazi do nastajanja kokristala koristeći reaktante u navedenom omjeru.

Pošto je bilo utvrđeno da u omjeru 4:1 nastaju novi difrakcijski maksimumi, bilo je za pretpostaviti da višak piridinijeve soli djeluje kao matrica u sustavu pa na taj način sudjeluje

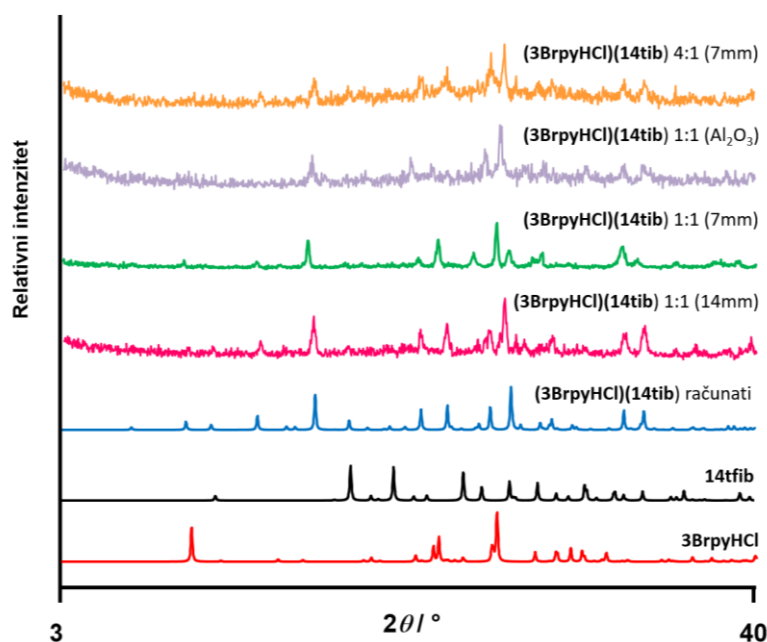
pri formiranju kokristala. Da bi potvrdili tu pretpostavku iskušana je mehanokemijska sinteza u stehiometrijskom odnosu 1:1 uz korištenje matrice koje neće reagirati s reaktantima, a povećat će volumen smjese. U ovom slučaju je u smjesu reaktanata kao matrica dodan aluminijev oksid. Difraktogram tako dobivenog praškastog produkta i dalje se nije podudarao s difraktogramom računatim na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusima difrakcije rentgenskog zračenja na otopinski sintetiziranom jediničnom kristalu. Sljedeći parametar mehanokemijske sinteze koji se mijenjao bilo je otapalo koje se u katalitičkoj količini dodaje u smjesu reaktanata (Slika 19). Utvrđeno je da uporaba različitih kapljevine pri sintezi ne utječe na ishod sinteze što se može vidjeti usporedbom rentgenskih difraktograma dobivenih produkata.



**Slika 19.** Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, produkata mehanokemijske sinteze dobivenih korištenjem različitih otapala te difraktograma računatih na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusima difrakcije rentgenskog zračenja.

Nakon što su bili varirani svi parametri koji se tiču količine i vrste reaktanta, sljedeća na redu je bila promjena reakcijskih uvjeta mehanokemijske sinteze. Korištene su kuglice od nehrđajućeg čelika veličine 12 mm dok se trajanje reakcije povećalo na sat vremena. Takvi uvjeti sinteze rezultirali su praškastim produktom čiji se difraktogram u potpunosti poklapao s računatim difraktogramom kokristala dobivenog sintezom iz otopine. Pošto se korištenjem kuglica od 12 mm znatno povećala kinetička energija sustava, omogućuje jače prodiranje

kuglice u praškasti uzorak te generiranje veće količine topline pri udarcu, iskušano je i kraće reakcijsko vrijeme. Mehanokemijska sinteza je zbog toga provedena 30 minuta, nakon čega je utvrđeno da je i kraće reakcijsko vrijeme dostatno za nastajanje čistog kokristala. Difraktogrami koji su dobiveni kao rezultat mehanokemijskih sinteza provedenih uz različite reakcijske uvjete prikazani su na slici 19.

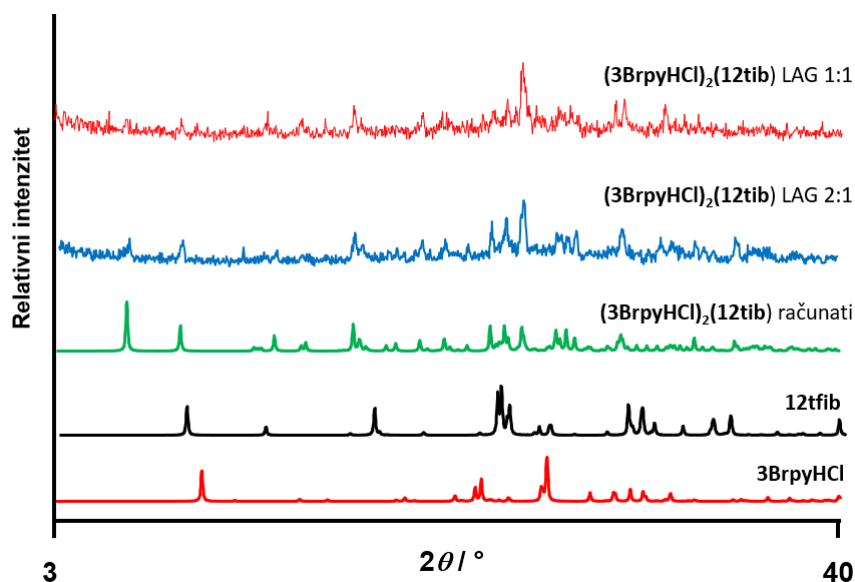


**Slika 20.** Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, produkata mehanokemijske sinteze dobivenih korištenjem različitih uvjeta mehanokemijske sinteze te difraktograma računatih na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusima difrakcije rentgenskog zračenja.

## 2) Kokristalizacija 3-bromopiridinijevog klorida s tetrafluor-1,2-dijodbenzenom

Nakon što su se reakcijski uvjeti mehanokemijske sinteze optimizirali na sustavu s 3-bromopiridinijevim kloridom i tetrafluor-1,4-dijodbenzenom, isti su primijenjeni i u ovoj reakciji. Mehanokemijski pokusi kokristalizacije 3-bromopiridinijevog klorida s **12tfib** bili su provedeni u stehiometrijskom omjeru 2:1 koristeći kuglice od nehrđajućeg čelika veličine 12 mm u trajanju od pola sata. Dobiven difraktogram tako sintetiziranog produkta poklapao se s računatim difraktogramom kokristala  $(3\text{ClpyHCl})_2(12\text{tfib})$  dobivenog sintezom iz otopine. Osim navedenih uvjeta, ispitana je i mogućnost nastajanja kokristala u stehiometrijskom omjeru 1:1. Kao rezultat takve mehanokemijske sinteze dobiven je difraktogram koji je

djelomično odgovarao maksimumima kokristala  $(3\text{ClpyHCl})_2(12\text{tfib})$  uz neke dodatne signale koji su odgovarali donoru halogenske veze koji je bio u suvišku (Slika 21).



**Slika 21.** Usporedba difraktograma praškastih uzoraka reaktanata, produkata mehanokemijske sinteze dobivenih korištenjem različitih uvjeta mehanokemijske sinteze te difraktograma računatih na temelju strukturnih podataka dobivenih pokusima difrakcije rentgenskog zračenja.

## 4.2. Rezultati termičke analize

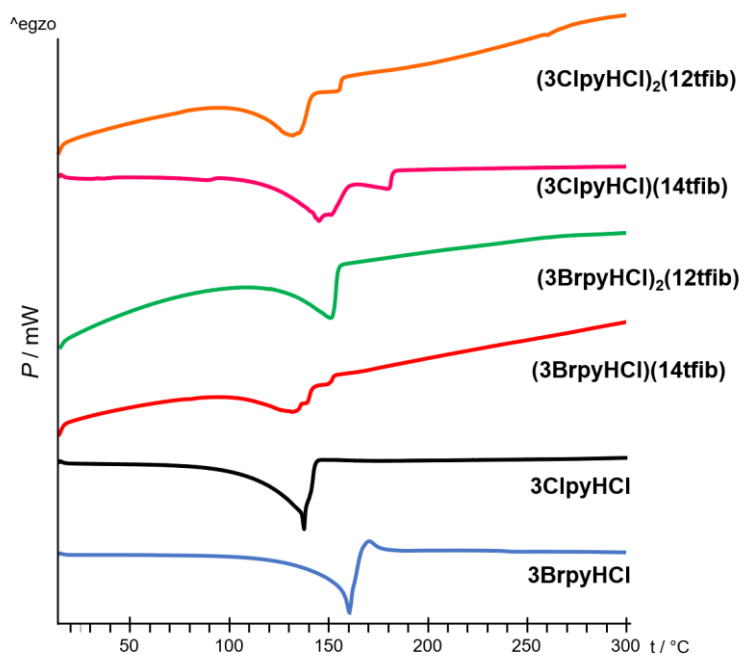
U tablici 10 i 11. prikazani su rezultati termičke analize reaktanata i pripremljenih kokristala prema kojima se može zaključiti da su produkti dobiveni kristalizacijom dobre fazne čistoće.

**Tablica 10.** Rezultati pokusa diferencijalne pretražne kalorimetrije piridinijevih soli korištenih pri sintezi kokristala ( $t_0$  – ekstrapolirana temperatura početka signala (eng. onset temperature);  $\Delta_r H$  – entalpija događaja).

Spoj	$t_0 / ^\circ\text{C}$	$\Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1}$	Proces
3ClpyHCl	138,2	132,8	taljenje
3ClpyHBr	152,2	17,5	taljenje
3BrpyHCl	160,6	128,2	taljenje
3BrpyHBr	196,7	172,8	taljenje

**Tablica 11.** Rezultati pokusa diferencijalne pretražne kalorimetrije kokristala dobivenih pokusima kokristalizacije ( $t_0$  – ekstrapolirana temperatura početka signala (eng. onset temperature);  $\Delta_r H$  – entalpija događaja).

Spoj	$t_0 / ^\circ\text{C}$	$\Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1}$	Proces
<b>(3ClpyHCl)(14tfib)</b>	141,7	164,1	taljenje
<b>(3ClpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)</b>	125,1	246,8	taljenje
<b>(3BrpyHCl)(14tfib)</b>	113,1	258,7	taljenje
<b>(3BrpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)</b>	129,1	533,4	taljenje



**Slika 22.** Usporedba DSC krivulja za sintetizirane kokristale i polazne piridinijeve soli.

DSC krivulja spoja **(3ClpyHCl)(14tfib)** (Slika 22) sadrži široki endotermni signal od 104,7°C do 171,7 °C s onset temperaturom od 141,7 °C dok DSC krivulja spoja **(3BrpyHCl)(14tfib)** (Slika 22) sadrži široki endotermni signal od 90,8 °C do 153,9 °C s onset temperaturom od 113,1 °C. Oba signala odgovaraju talištima navedenih kokristala. U oba slučaja tališta kokristala su niža od tališta čistih komponenata.

DSC krivulja spoja  $(3\text{ClpyHCl})_2(12\text{tfib})$  (Slika 22) sadrži široki endotermni signal od 91,5 °C do 163,8 °C s onset temperaturom od 125,1 °C, dok DSC krivulja spoja  $(3\text{BrpyHCl})_2(12\text{tfib})$  (Slika 22) sadrži široki endotermni signal od 92,9 °C do 166,9 °C s onset temperaturom od 129,1 °C. Oba signala odgovaraju talištima navedenih kokristala. I u ovom slučaju tališta kokristala su niža od tališta čistih komponenata.

Sve DSC krivulje pokazuju šire endotermne signale koji su kombinacija raspada i taljenja kokristala. Tališta kokristala s **12tfib** su gotovo identična, dok je za kokristale s **14tfib** vidljiva veća razlika u temperaturi taljenja.

### 4.3. Rezultati i rasprava difrakcijskih pokusa na jediničnim kristalima pripremljenih spojeva

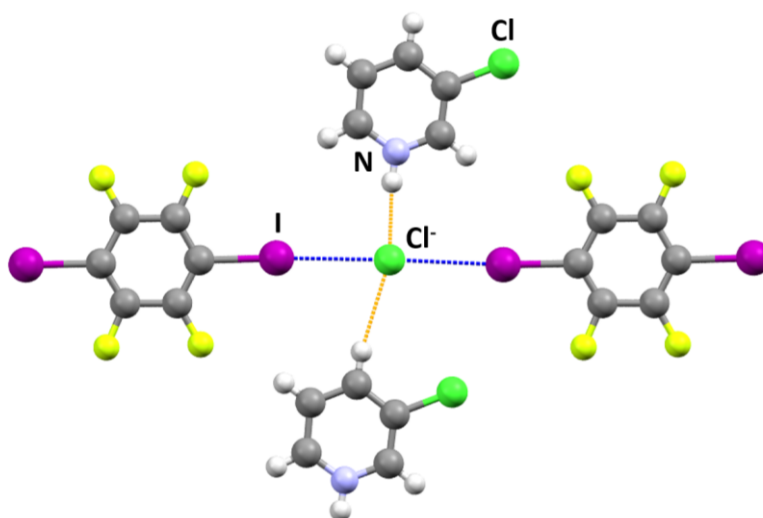
Kristalizacijom iz otopine pripremljeni su jedinični kristali odgovarajuće kvalitete za četiri kokristala soli. Dobiveni jedinični kristali bili su podvrgnuti SCXRD analizi te im je riješena molekulska i kristalna struktura. Nakon rješavanja strukture dobivena je potvrda o stehiometrijskom odnosu soli i odgovarajućeg donora u kokristalu. Određena je kristalna i molekulska struktura za sljedeće kokristale: **(3ClpyHCl)(14tfib)**, **(3ClpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)**, **(3BrpyHCl)(14tfib)** i **(3BrpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)**. Osnovni kristalografski podaci dani su u tablici D1. U sva četiri kokristala kao dominantna interakcija nameće se halogenska veza, a zatim vodikova veza potpomognuta nabojem. Strukturna analiza kokristala pokazala je da su kokristali s istim donorom halogenske veze izostrukturalni. U skladu s dosadašnjim istraživanjima, kloridni ion se pokazao dobrim akceptorom halogenske veze Cl<sup>-</sup>⋯I u sva četiri spoja kao i vodikove veze Cl<sup>-</sup>⋯H-N<sup>+</sup>. Također, utvrđeno je da halogeni atom piridinijeva kationa u kokristalima soli s **12tfib** sudjeluje kao donor halogenske veze.

**Tablica 12.** Geometrijski parametri halogenskih veza u pripremljenim kokristalima: udaljenost između dva atoma u kontaktu ( $d(D-X\cdots A)$ ), vezni kut ( $\alpha$ ) te relativno skraćivanje halogenske veze u odnosu na sumu van der Waalsovog radijusa atoma i Paulingovog radijusa aniona u interakciji ( $RS = 1 - d(X\cdots A)/[r_{vdw}(X) + r_p(A)]$ ).

Kokristal	D-X⋯A	$d(D-X) / \text{Å}$	$d(X\cdots A) / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	RS/ %
<b>(3ClpyHCl)(14tfib)</b>	C6-I1⋯Cl2	2,16(2)	3,165	177,53	16,50
	C9-I2⋯Cl2	2,10(2)	3,186	176,49	15,94
<b>(3ClpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)</b>	C12-I2⋯Cl4	2,113(6)	3,214	175,05	15,20
	C11-I1⋯Cl2	2,102(5)	3,194	178,12	15,73
	C2-C11⋯Cl4	1,725(6)	3,463	176,68	2,72
<b>(3BrpyHCl)(14tfib)</b>	C6-I1⋯Cl1	2,126(17)	3,125	179,15	17,55
	C9-I2⋯Cl1	2,133(18)	3,167	178,78	16,44
<b>(3BrpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)</b>	C12-I2⋯Cl2	2,110(13)	3,251	174,16	14,22
	C11-I1⋯Cl1	2,107(12)	3,219	177,15	15,07
	C2-Br1⋯Cl2	1,904(11)	3,387	178,15	7,45

## 4.3.1. Kokristal (3ClpyHCl)(14tfib)

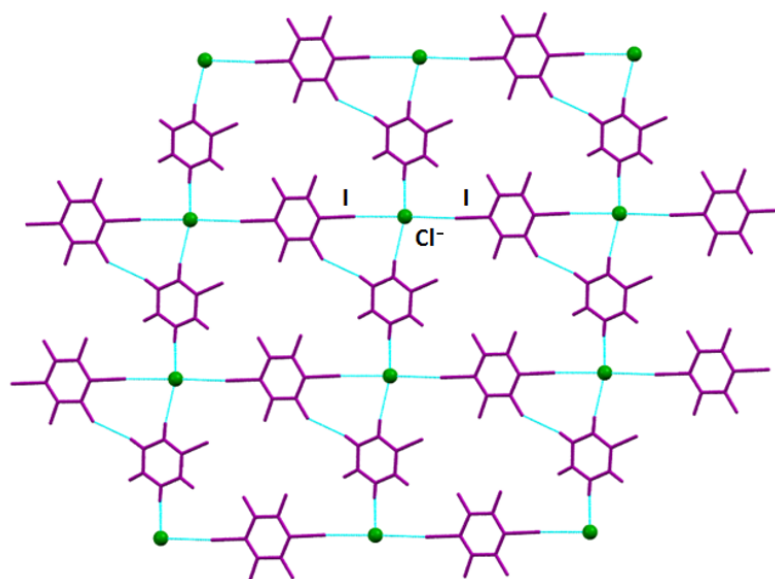
Kokristal (3ClpyHCl)(14tfib) kristalizira u  $P 2_{1/m}$  prostornoj grupi. Jedinичna ćelija kokristala sadrži dvije formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **14tfib** i jednu formulsku jedinku **3ClpyHCl**. Način povezivanja unutar strukture kokristala prikazan je na slici 23.



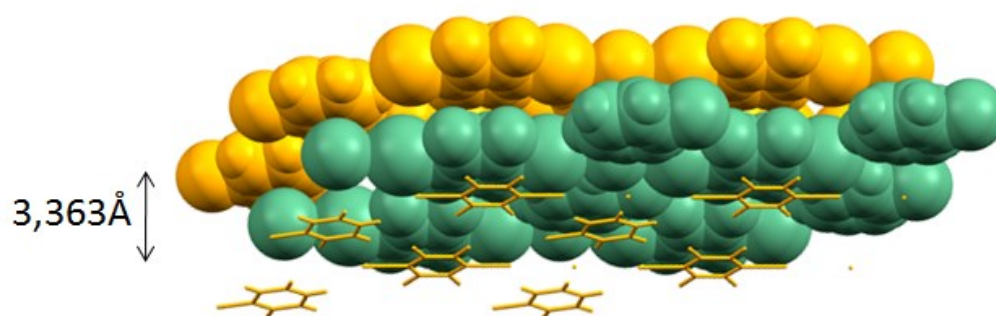
**Slika 23.** Prikaz strukture kokristala (3ClpyHCl)(14tfib) s označenim atomima, halogenskom (plavo) i vodikovom vezom (narančasto).

Kloridni ion je ditopičan akceptor halogenske veze ( $d(I1 \cdots Cl2) = 3,165 \text{ \AA}$ ,  $d(I2 \cdots Cl2) = 3,186 \text{ \AA}$ ;  $\angle(C6-I1 \cdots Cl2) = 177,53^\circ$ ,  $\angle(C9-I2 \cdots Cl2) = 176,49^\circ$ ). Topičnost kloridnog iona će dalje kroz ravninu biti razmatrana samo u okviru halogenske veze koja je i dominantna međumolekulska interakcija u proučavanim sustavima. Osim što sudjeluje u halogenskoj vezi, kloridni ion ima ulogu akceptora i u vodikovim vezama koje tvori s piridinijskim kationima ( $d(N1 \cdots Cl2) = 2,177 \text{ \AA}$  i  $d(C3 \cdots Cl2) = 2,695 \text{ \AA}$ ). Takvo povezivanje se ponavlja unutar slojeva te nastaju anionski koordinirane mreže koje su gotovo planarne (Slika 24). Ako se povuče analogija s metaloorganskim mrežama, kloridni ioni preuzimaju ulogu čvorišta, dok ulogu spojnice imaju molekule **14tfib** i piridinijski kationi. Opisano povezivanje unutar slojeva odražava se i na samo pakiranje kokristala. Struktura kokristala je slojevita, udaljenost između slojeva iznosi  $3,363 \text{ \AA}$ , dok su glavne stabilizirajuće interakcije između slojeva  $\pi$ - $\pi$  interakcije naslagivanja (Slika 25).





**Slika 24.** Prikaz anionski koordiniranih mreža koje nastaju unutar slojeva kokristala  $(3\text{ClpyHCl})(14\text{tfib})$  s kloridnim ionima (zeleno) te molekulama **14tfib** i piridinijevim kationima (ljubičasto).

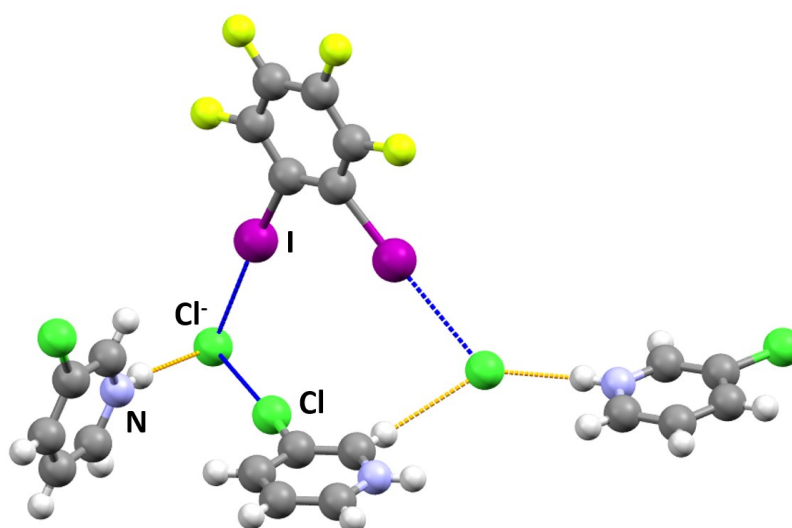


**Slika 25.** Slaganje slojeva u kokristalu  $(3\text{ClpyHCl})(14\text{tfib})$  s označenom udaljenosti između slojeva.

#### 4.3.2. Kokristal $(3\text{ClpyHCl})_2(\text{12tfib})$

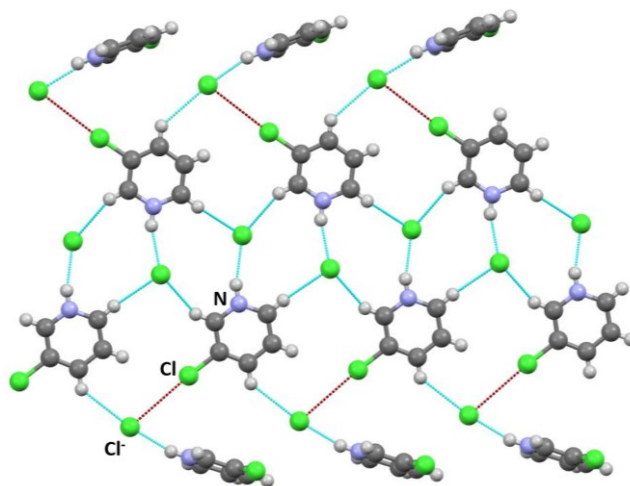
Kokristal  $(3\text{ClpyHCl})_2(\text{12tfib})$  kristalizira u  $P 2_1/n$  prostornoj grupi. Jedinčna ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Stehiometrija kokristala jest 2:1, dok asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **12tfib** i dvije formulske jedinice **3ClpyHCl**. Način povezivanja unutar strukture kokristala prikazan je na slici 26.

Dvije halogenske veze s kloridnim ionima ostvaruje donor halogenske veze, **12tfib** ( $d(\text{I2}\cdots\text{Cl4}) = 3,214 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{I1}\cdots\text{Cl2}) = 3,194 \text{ \AA}$ ;  $\angle(\text{C12}-\text{I2}\cdots\text{Cl4}) = 175,05^\circ$ ,  $\angle(\text{C11}-\text{I1}\cdots\text{Cl2}) = 178,12^\circ$ ). U kristalu su prisutna dva simetrijski neekvivalentna kloridna iona, jedan je akceptor samo jedne halogenske veze s **12tfib**, dok je drugi akceptor jedne halogenske veze s **12tfib** i halogenske veze s piridinijevim kationom ( $d(\text{Cl1}\cdots\text{Cl4}) = 3,463 \text{ \AA}$ ,  $\angle(\text{C2}-\text{Cl1}\cdots\text{Cl4}) = 176,68^\circ$ ). Da se doista radi o halogenskoj vezi  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  može se zaključiti iz same geometrije veze, ali i na temelju podatka da je kontakt za 2,72 % manji od sume van der Waalsovog radijusa za donorski atoma klora i Paulingovog ionskog radijusa akceptorskog kloridnog iona. Zbog takvog povezivanja unutar strukture, 3-klorpiridinijev kation ima aktivnu ulogu u ukupnoj stabilizaciji supramolekulske arhitekture. Korišteni perhalogenirani donor halogenske veze **12tfib** pokazuje ditopičan karakter što je često susretano i u drugim literaturno poznatim kokristalima s tim donorom.

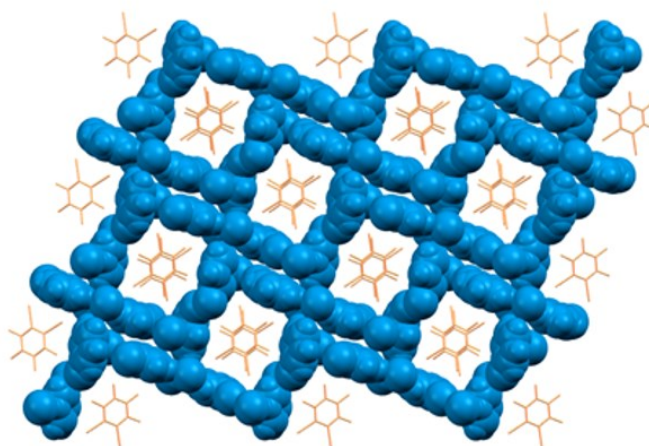


**Slika 26.** Prikaz strukture kokristala  $(3\text{ClpyHCl})_2(\text{12tfib})$  s označenim atomima, halogenskom (plavo) i vodikovom (narančasto) vezom.

Uz halogenske veze, važnu ulogu u stabilizaciji supramolekulske arhitekture imaju i vodikove veze, osobito  $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{N}^+$  vodikove veze. Na slici 27. prikazan je način povezivanja kloridnih iona i piridinijevih kationa unutar sloja kokristala koji okružuje sloj u kojem su smještene molekule donora halogenske veze. Takvo povezivanje unutar slojeva utječe i na pakiranje molekula koje je u ovom slučaju porozno, dok su u šupljinama smještene molekule donora.



**Slika 27.** Prikaz povezivanja molekula u kokristalu  $(3\text{ClpyHCl})_2(12\text{tfib})$ . Halogenske veze prikazane su tamno crveno, dok su vodikove veze prikazane linijama svijetlo plave boje.

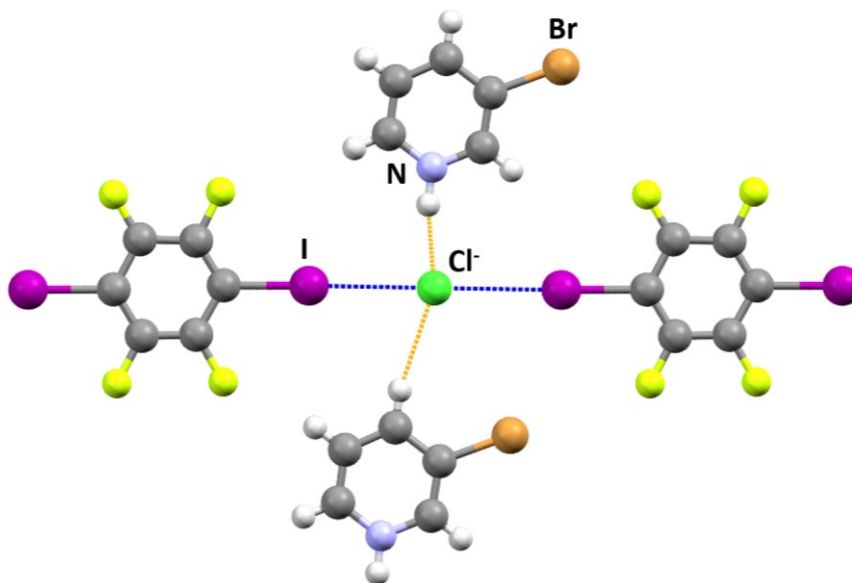


**Slika 28.** Prikaz pakiranja kokristala  $(3\text{ClpyHCl})_2(12\text{tfib})$ . Plavo je prikazan sloj koji sadrži piridinijeve katione i kloridne ione, dok su molekule donora prikazane narančasto.

#### 4.3.3. Kokristal (3BrpyHCl)(14tfib)

Kokristal (3BrpyHCl)(14tfib) kristalizira u  $P 2_1/m$  prostornoj grupi. Jedinичna ćelija kokristala sadrži dvije formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **14tfib** i jednu formulsku jedinku **3BrpyHCl**. Strukturna analiza kokristala pokazala je da je izostrukturnan s kokristalom (3ClpyHCl)(14tfib). Način povezivanja unutar strukture kokristala također je identičan te je prikazan na slici 29.

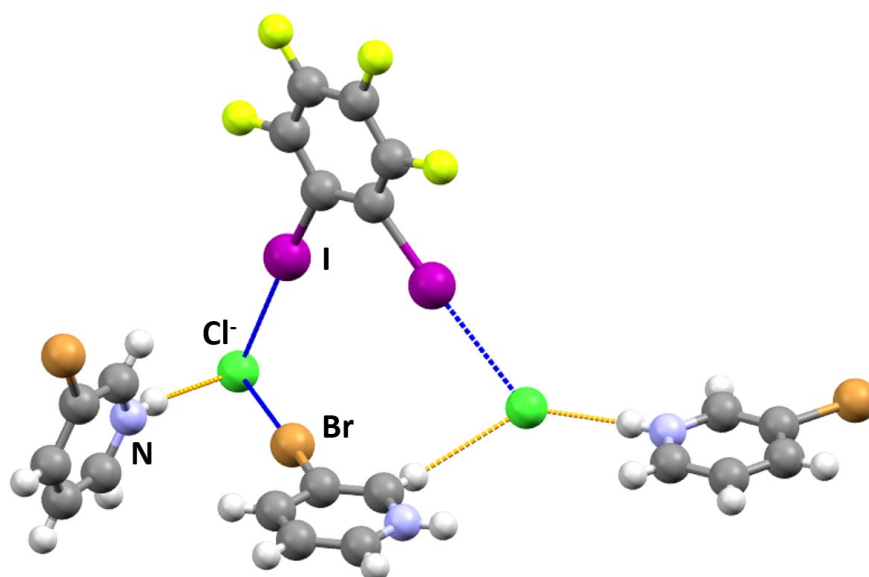
Kloridni ion je ditopičan akceptor halogenske veze ( $d(I1 \cdots Cl1) = 3,125 \text{ \AA}$ ,  $d(I2 \cdots Cl1) = 3,167 \text{ \AA}$ ;  $\angle(C6-I1 \cdots Cl1) = 179,15^\circ$ ,  $\angle(C9-I2 \cdots Cl1) = 178,78^\circ$ ). Iako je način povezivanja u strukturi identičan, halogenske veze su ipak kraće i usmjerenije od veza u (3ClpyHCl)(14tfib). Povezivanje molekula i pakiranje kokristala je također isto kao u (3ClpyHCl)(14tfib). Unutar slojeva se formiraju planarne anionski koordinirane mreže, dok je struktura slojevita s razmakom između slojeva koji iznosi  $3,303 \text{ \AA}$ .



**Slika 29.** Prikaz strukture kokristala (3BrpyHCl)(14tfib) s označenim atomima, halogenskom (plavo) i vodikovom (narančasto) vezom.

#### 4.3.4. Kokristal $(3BrpyHCl)_2(12tfib)$

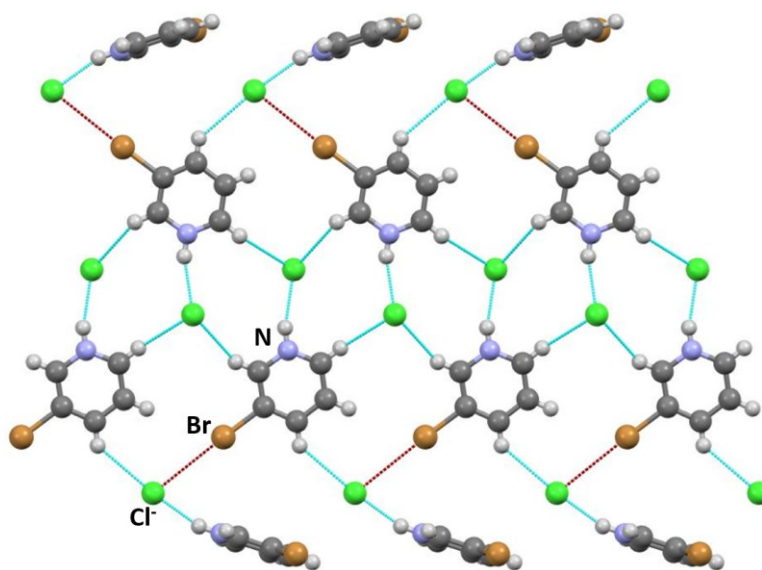
Kokristal  $(3BrpyHCl)_2(12tfib)$  kristalizira u  $P 2_1/n$  prostornoj grupi. Jedinичna ćelija kokristala sadrži četiri formulske jedinice. Asimetrična jedinica sadrži jednu molekulu **12tfib**-a i dvije formulske jedinice **3BrpyHCl**. Strukturna analiza kokristala pokazala je da je izostrukturan s kokristalom  $(3ClpyHCl)_2(12tfib)$ . Stehiometrija kokristala i način povezivanja unutar strukture kokristala također je identičan te je prikazan na slici 30.



**Slika 30.** Prikaz strukture kokristala  $(3BrpyHCl)_2(12tfib)$  s označenim atomima, halogenskom (plavo) i vodikovom vezom (narančasto).

Dvije halogenske veze s kloridnim ionima ostvaraju se s donorom halogenske veze, **12tfib** ( $d(I2 \cdots Cl2) = 3,251 \text{ \AA}$ ,  $d(I1 \cdots Cl1) = 3,219 \text{ \AA}$ ;  $\angle(C12-I2 \cdots Cl2) = 174,16^\circ$ ,  $\angle(C11-I1 \cdots Cl1) = 177,15^\circ$ ). Kao i u  $(3ClpyHCl)_2(12tfib)$  prisutna dva simetrijski neekvivalentna kloridna iona, jedan je akceptor samo jedne halogenske veze s **12tfib**, dok je drugi akceptor jedne halogenske veze s **12tfib** i halogenske veze s piridinijevim kationom ( $d(Br1 \cdots Cl2) = 3,387 \text{ \AA}$ ,  $\angle(C2-C11 \cdots Cl4) = 178,15^\circ$ ). Pošto je u ovom slučaju donorski atom brom, očekivano je da nastala halogenska veza bude jača. Atom broma većeg je radijusa od atoma klora, pa je samim time i područje pozitivnog elektrostatskog potencijala veće, što je preduvjet za jaču interakciju. Tu činjenicu potvrđuje podatak da je kontakt  $Br1 \cdots Cl2$  za 7,45 % manji od sume

van der Waalsovog radijusa za donorski atoma broma i Paulingovog ionskog radijusa akceptorskog kloridnog iona, dok je relativno skraćenje za isti kontakt u  $(3\text{ClpyHCl})_2(\mathbf{12tfib})$  iznosilo samo 2,72 %. Povezivanje molekula i njihovo pakiranje identično je kao u  $(3\text{ClpyHCl})_2(\mathbf{12tfib})$ . U stabilizaciji supramolekulske strukture osim halogenskih veza sudjeluju i vodikove veze, dok je pakiranje u kristalu porozno sa šupljinama u kojima se nalaze molekule  $\mathbf{12tfib}$ .



**Slika 31.** Prikaz povezivanja molekula u kokristalu  $(3\text{BrpyHCl})_2(\mathbf{12tfib})$ . Halogenske veze prikazane su tamno crveno, dok su vodikove veze prikazane linijama svijetlo plave boje.

## § 5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine ispitati mogućnost pripreme kokristala 3-klorpiridinijevog klorida, 3-klorpiridinijevog bromida, 3-brompiridinijevog klorida i 3-brompiridinijevog bromida s odabranim perhalogeniranim aromatskim spojevima kao donorima halogenske veze (**14tfbb**, **12tfib**, **13tfib**, **14tfib** i **135tfib**). Drugi cilj je bio izučavanje donorskog potencijala halogenih atoma supstituiranih na kationu te akceptorskog potencijala kloridnih i bromidnih iona, uz određivanje kristalne strukture dobivenih kokristala metodom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

Uspješno su sintetizirana četiri nova ionska kokristala: **(ClpyHCl)(14tfib)**, **(ClpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)**, **(BrpyHCl)(14tfib)** i **(BrpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)**. Okarakterizirani su samo kokristali s kloridnim 3-halogenpiridinijevim solima, dok je za bromidne soli utvrđeno da mehanokemijskom sintezom nastaju nove kristalne faze, međutim nisu izolirani jedinični kristali. Takvi rezultati su posljedica nemogućnosti nalaženja dobrog sustava otapala iz kojeg bi bilo moguće prirediti jedinični kristal, pošto su bromidne soli netopljive ili vrlo slabo topljive u većini otapala. Difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određeno je da kokristali s **14tfib** kristaliziraju u stehiometrijskom omjeru 1:1, dok kokristali s **12tfib** kristaliziraju u omjeru 2:1 u korist 3-halogenpiridinijeve soli. Utvrđeno je da su kokristali s istim koformerom izostrukturalni, odnosno da korištenjem identičnog donora halogenske veze s 3-halogenpiridinijevom soli istog halogenidnog iona nastaju kokristali istog supramolekulskog povezivanja.

Kloridni ion se pokazao dobrim akceptorom halogenske veze  $\text{Cl}^- \cdots \text{I}$  u sva četiri spoja kao i vodikove veze  $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{N}^+$ . U kokristalima s **14tfib** molekule donora su ditopične i povezuju se kloridnim ionom halogenskim vezama  $\text{I} \cdots \text{Cl}^-$  gotovo identičnih duljina. U kokristalima s **12tfib** halogeni atom piridinijeva kationa donor je halogenske veze pa se tako osim halogenskih veza  $\text{I} \cdots \text{Cl}^-$ , ostvaraju i halogenske veze  $\text{Cl}^- \cdots \text{Cl}^-$  te  $\text{Br} \cdots \text{Cl}^-$ . Razlikovnom pretražnom kalorimetrijom je utvrđeno da su kokristali kojima su iznađene molekulska i kristalna struktura izolirani kao fazno čiste kristalne faze.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Tablica 13. Popis kratica i oznaka te sustavnih imena spojeva i metoda korištenih u tekstu

oznaka	Ime
<b>12tfib</b>	tetrafluor-1,2-dijodbenzen
<b>13tfib</b>	tetrafluor-1,3-dijodbenzen
<b>135tfib</b>	1,3,5-trifluor-2,4,6-trijodbenzen
<b>14tfib</b>	tetrafluor-1,4-dijodbenzen
<b>14tfbb</b>	1,4-dibromtetrafluorbenzen
<b>3BrpyHBr</b>	3-brompiridinijev bromid
<b>3BrpyHCl</b>	3-brompiridinijev klorid
<b>3ClpyHBr</b>	3-klorpiridinijev bromid
<b>3ClpyHCl</b>	3-brompiridinijev klorid
<b>(3BrpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)</b>	kokristal 3-brompiridinijevog klorida i tetrafluor-1,2-dijodbenzen
<b>(3ClpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)</b>	kokristal 3-klorpiridinijevog klorida i tetrafluor-1,2-dijodbenzen
<b>(3BrpyHCl)(14tfib)</b>	kokristal 3-brompiridinijevog klorida i tetrafluor-1,4-dijodbenzena
<b>(3ClpyHCl)(14tfib)</b>	kokristal 3-klorpiridinijevog klorida i tetrafluor-1,4-dijodbenzena
<b>ACN</b>	acetonitril
<b>CSD</b>	kristalografska baza podataka (The Cambridge Structural Database)
<b>DSC</b>	razlikovna pretražna kalorimetrija (eng. differential scanning calorimetry)
<b>EtOH</b>	etanol
<b>LAG</b>	mljevenje potpomognuto kapljevinom (eng. liquid assisted grinding)
<b>MeOH</b>	metanol
<b>Py</b>	piridin



## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 9952–9967.
2. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. Prosperi, R. Gobetto, M.R. Chierotti, *Chem. Commun.* **46** (2010) 7715–7717.
3. P. M. J. Szell, B. Gabidullin, D.L. Bryce, *Acta Cryst.* **B73** (2017)
4. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Commun.* **14** (2008) 1635–1637.
5. M. C. Pfrunder, A. S. Micallef, L. Rintoul, D. P. Arnold, J. McMurtrie, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 681–695.
6. I.-R. Jeon, C. Mathanière, R. Clérac, M. Rouzières, O. Jeannin, E. Trzop, E. Collet, M. Fourmigué, *Chem. Commun.* **53** (2017) 10283–10286.
7. X. H. Ding, C. J. Ou, S. Wang, L. H. Xie, J. Y. Lin, J. P. Wang, W. Huang, *CrystEngComm* **19** (2017) 5504–5521.
8. J. W. Steed i J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, UK, 2009
9. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 647–678.
10. A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals*, Academic Press, New York, 1995.
11. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356.
12. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 2311–2327.
13. D. Braga, F. Greponi, *Making Crystals by Design*, Wiley-VCH, Njemačka, 2007.
14. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, Singapore, 2011, str. 25–53.
15. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati i G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 6114–6127.
16. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimägi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
17. C. B. Aakeröy, M. Baldrihi, J. Desper, P. Metrangolo i G. Resnati, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 16240–16247.
18. P.K. Chattaraj, H. Lee, R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991)1855-1856.

19. C. Laurence, J. Graton, M. Berthelot, M. J. El Ghomari, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 10431–10444.
20. N. K. Duggirala, M. L. Perry, O. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **52** (2016) 640–655.
21. M. C. Etter i G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.* **1** (1989) 10-12.
22. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. Prosperi, R. Gobetto, M.R. Chierotti, *Chem. Commun.* **46** (2010) 7715–7717.
23. C. W. Bunn, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **141**(1933) 567.
24. H. Seifert, *Fortschr. Mineral.* **22** (1937) 261.
25. J. H. Palm and C. MacGillavry, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 963.
26. C. H. Gerhardt, *Annalen* **87** (1853) 149.
27. J. C. Speakman, *Struct. Bonding*, **12** (1972) 141.
28. I. Marcus, US Pat., 3,846,486, 1974.
29. T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 1621-1637.
30. D. Tan, T. Friščić, *Eur. J. Org. Chem.* (2018) 18–33.
31. A. A. L. Michalchuk, I. A. Tumanov, E. V. Boldyreva, *CrystEngComm.* **21** (2019) 2174–2179.
32. D. Margetić, V. Štrukil, *Mechanochemical Organic Synthesis*, Elsevier, UK, 2016.  
[https://books.google.hr/books?id=MBUoCgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=hr&source=gbgbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.hr/books?id=MBUoCgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=hr&source=gbgbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false) (datum pristupa 20. siječnja 2020.)
33. T. Friščić, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angew. Chem.* **59** (2020) 1018–1029.
34. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 44-48.
35. A. A. L. Michalchuk, I. A. Tumanov, E. V. Boldyreva, *J. Mater. Sci.* **53** (2018) 13380–13389.
36. F. Fischer, N. Fendel, S. Greiser, K. Rademann, F. Emmerling, *Org. Process Res. Dev.* **21** (2017) 655–659.
37. A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo i G. Resnati, *Accounts of Chemical Research* **46** (2013) 2686–2695.
38. S. V. Lindemann, J. Heckt, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2003) 11597.
39. P. Metrangolo, T. Pilati, S. Biella, G. Terraneo, G. Resnati, *CrystEngComm.* **11** (2009) 1087–1096.

40. P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **103** (2003) 1649–1684.
41. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, G. Resnati, M. Sansotera, G. Terraneo, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 3772–3783
42. L. Gray, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **57** (2002) 73.
43. P. M. J. Szell, B. Gabidullin, D. L. Bryce, *Acta Cryst.* **B73** (2017)
44. A. Casnati, R. Liantonio, P. Metrangolo, G. Resnati, R. Ungaro and F. Ugozzoli, *Angew. Chem., Int. Ed.* **45** (2006)
45. H. M. Yamamoto, J. Yamaura, R. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 5905.
46. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Teranneo, *Chem. Commun.* (2008) 1635.
47. H. J. Linder, B. Kitschke-von Gross, *Chem. Ber.* **109** (1976) 314.
48. M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **129** (1996) 259.
49. F. Ceconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, A. Vacca, *Polyhedron* **20** (2001) 2885–2888.
50. M. Mohlen, B. Neumuller, A. Dashti-Mommertz, C. Muller, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 1631–1637.
51. M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **129** (1996) 115.
52. Philips X'Pert Data Collector© 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
53. Philips X'Pert Graphic & Identify 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
54. CrysAlis CCD V171.34, Oxford Diffraction (2003), Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
55. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A64** (2008) 112-122.
56. L. J. Farrugia, WinGX, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 837–838.
57. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van der Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
58. Persistence of Vision Pty (2004). Persistence of Vision Raytracer (POV-RAY). Version 3.6.
59. STARe Software 10.00., MettlerToledo GmbH, 2006.



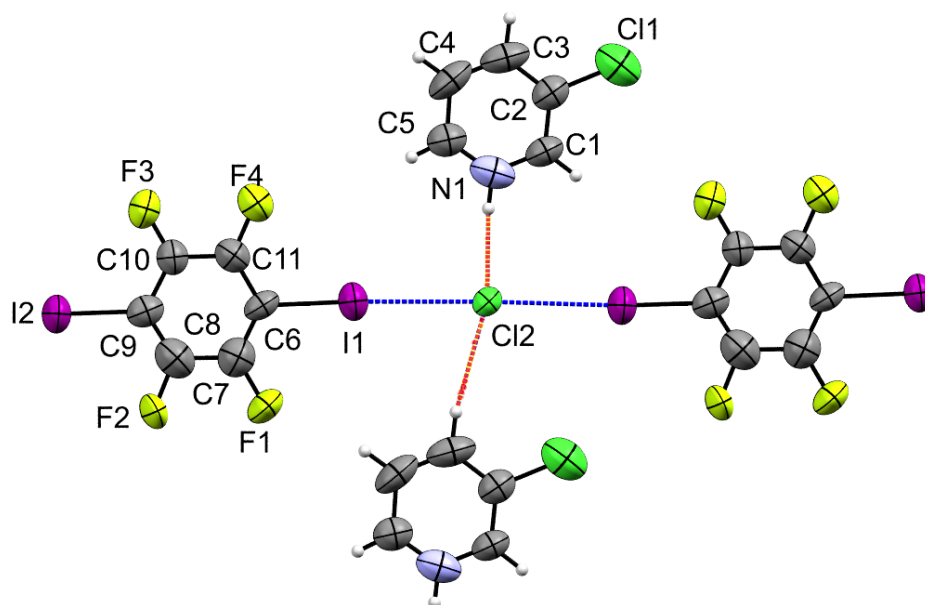
## § 8. DODATAK

Tablica D1. Opći i kristalografski podaci pripremljenih kristala i kokristala

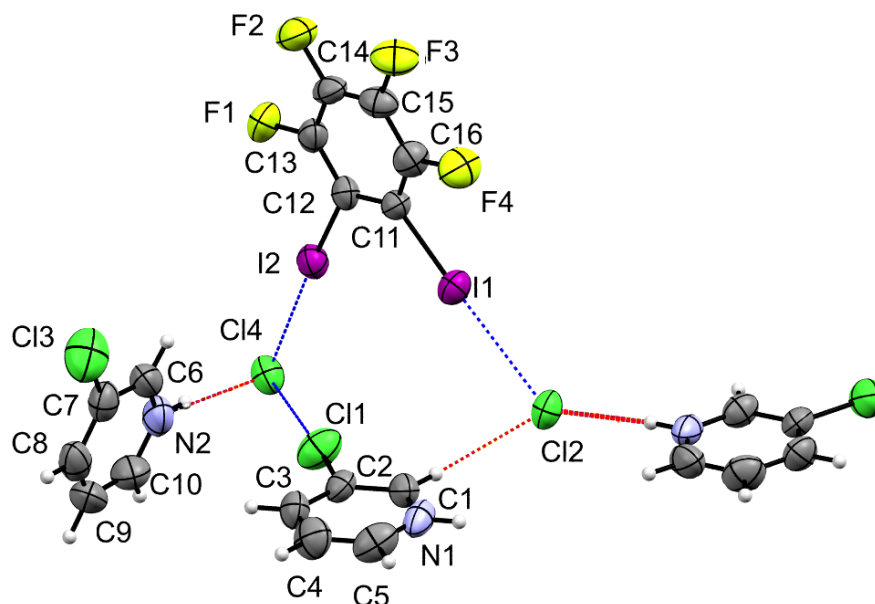
	(3ClpyHCl)(14tfib)	(3ClpyHCl) <sub>2</sub> (12tfib)
<b>Molekulska formula</b>	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NCl <sub>2</sub> )(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )
<b>Relativna molekulska masa,</b> <i>Mr</i>	551,86	701,86
<b>Kristalni sustav</b>	monoklinski	monoklinski
<b>Prostorna grupa</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<b>Parametri jedinične ćelije</b>		
<i>a</i> / Å	9,3205(16)	14,9352(11)
<i>b</i> / Å	6,7219(15)	7,5337(5)
<i>c</i> / Å	13,354(2)	20,8733(14)
<i>α</i> / °	90	90
<i>β</i> / °	98,807(15)	108,179(8)
<i>γ</i> / °	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	826,8(3)	2231,4(3)
<b>Broj formulskih jedinica u</b> <b>jediničnoj ćeliji, <i>Z</i></b>	2	4
<b>Računata gustoća,</b> <b><i>D</i><sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	2,217	2,089
<b>Valna duljina zračenja,</b> <b><i>λ</i>(M<sub>o</sub>K<sub>α</sub>) / Å</b>	0,71073	0,71073
<b><i>T</i> / K</b>	295(2)	295(2)
<b><i>μ</i> / mm<sup>-1</sup></b>	4,154	3,336
<b>F(000)</b>	508	1320
<b>Broj sakupljenih refleksa</b>	5237	16209
<b>Broj utočnjavanih</b> <b>parametara</b>	121	254
<b><i>R</i>[<i>F</i><sup>2</sup>&gt;4σ(<i>F</i><sup>2</sup>)]</b>	0,0998	0,0405
<b><i>wR</i>(<i>F</i><sup>2</sup>)</b>	0,2826	0,624
<b>Faktor slaganja, <i>S</i></b>	1,122	0,987

Tablica D1(nastavak) Opći i kristalografski podaci pripremljenih kristala i kokristala

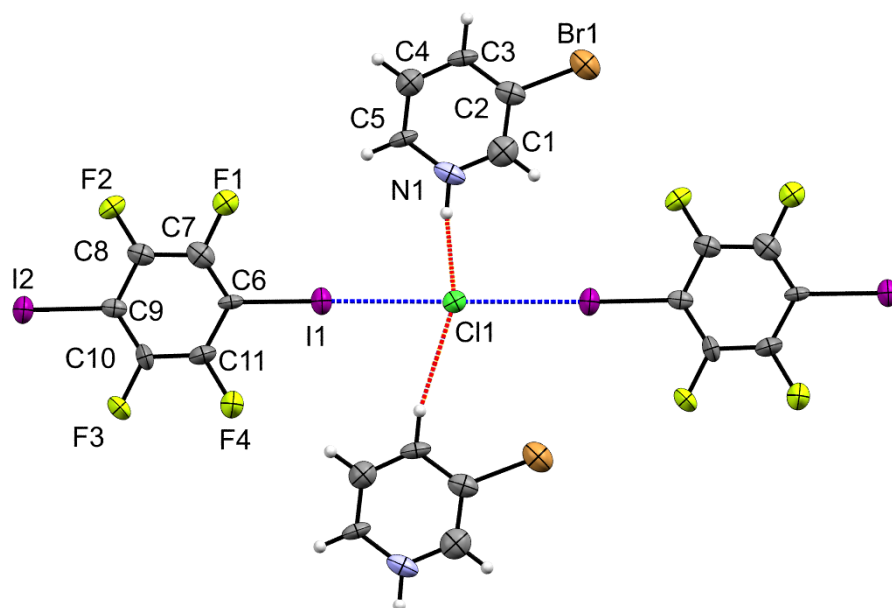
	(3BrpyHCl)(14tfib)	(3BrpyHCl) <sub>2</sub> (12tfib)
<b>Molekulska formula</b>	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NCIBr)(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NCIBr) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )
<b>Relativna molekulska masa, <i>Mr</i></b>	596,32	790,78
<b>Kristalni sustav</b>	monoklinski	monoklinski
<b>Prostorna grupa</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<b>Parametri jedinične ćelije</b>		
<i>a</i> / Å	9,2684(15)	15,165(4)
<i>b</i> / Å	6,6064(15)	7,5777(16)
<i>c</i> / Å	13,2938(18)	21,105(6)
<i>α</i> / °	90	90
<i>β</i> / °	97,784(13)	108,75(3)
<i>γ</i> / °	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	806,5(3)	2296(11)
<b>Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, <i>Z</i></b>	2	4
<b>Računata gustoća, <i>D</i><sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	2,456	2,287
<b>Valna duljina zračenja, <i>λ</i>(M<sub>0</sub>K<sub>α</sub>) / Å</b>	0,71073	0,71073
<b><i>T</i> / K</b>	295(2)	295(2)
<b><i>μ</i> / mm<sup>-1</sup></b>	2,456	6,448
<b>F(000)</b>	544	1464
<b>Broj sakupljenih refleksa</b>	2675	18811
<b>Broj utočnjavanih parametara</b>	125	253
<b><i>R</i>[<i>F</i><sup>2</sup>&gt;4σ(<i>F</i><sup>2</sup>)]</b>	0,0525	0,0544
<b><i>wR</i>(<i>F</i><sup>2</sup>)</b>	0,1298	0,1051
<b>Faktor slaganja, <i>S</i></b>	0,930	0,969



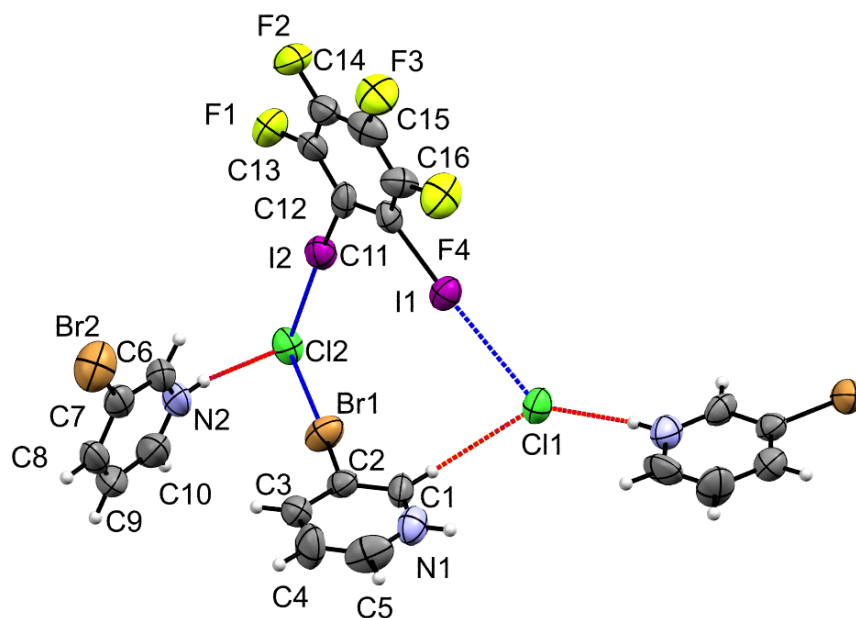
**Slika D1.** ORTEP prikaz strukture kokristala  $(3\text{ClpyHCl})(14\text{tfib})$  s označenim atomima, halogenskom (plavo) i vodikovom (crveno) vezom. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.



**Slika D2.** ORTEP prikaz strukture kokristala  $(3\text{ClpyHCl})_2(12\text{tfib})$  s označenim atomima, halogenskom (plavo) i vodikovom (crveno) vezom. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.

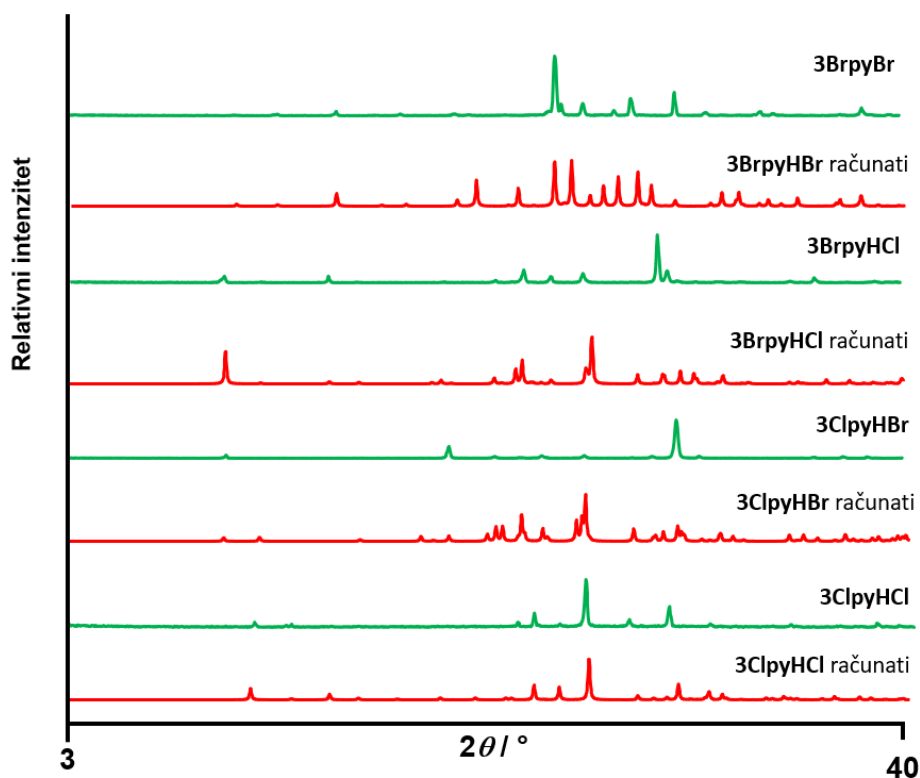


**Slika D3.** ORTEP prikaz strukture kokristala  $(3\text{BrpyHCl})(14\text{tfib})$  s označenim atomima, halogenskom (plavo) i vodikovom (crveno) vezom. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,15 Å.

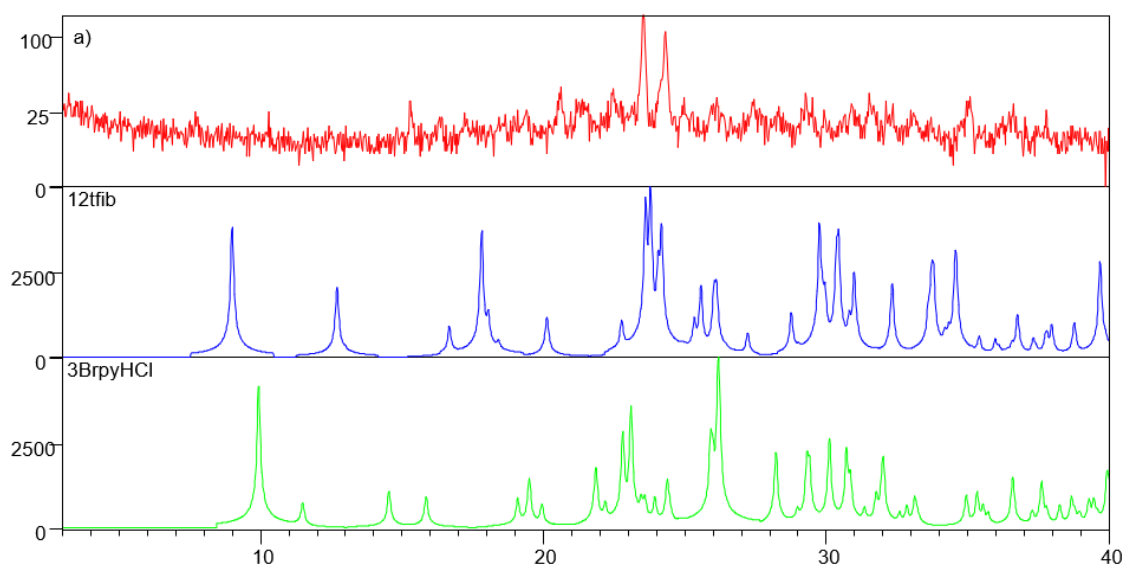


**Slika D4.** ORTEP prikaz strukture kokristala  $(3\text{BrpyHCl})_2(12\text{tfib})$  s označenim atomima, halogenskom (plavo) i vodikovom (crveno) vezom. Elipsoidi pomaka za nevodikove atome prikazani su na razini vjerojatnosti od 50 %. Vodikovi atomi prikazani su sferama radijusa 0,1

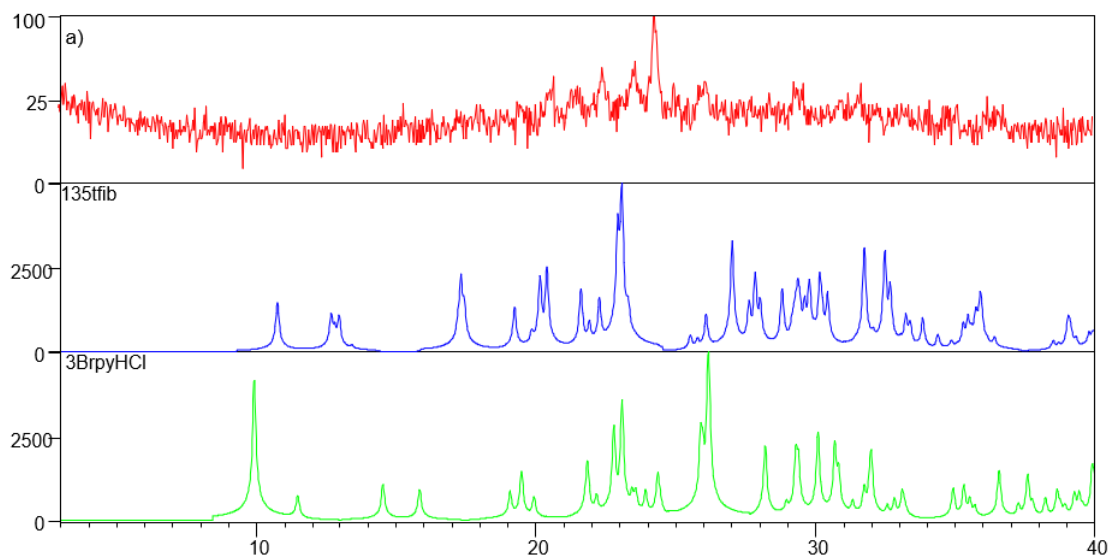




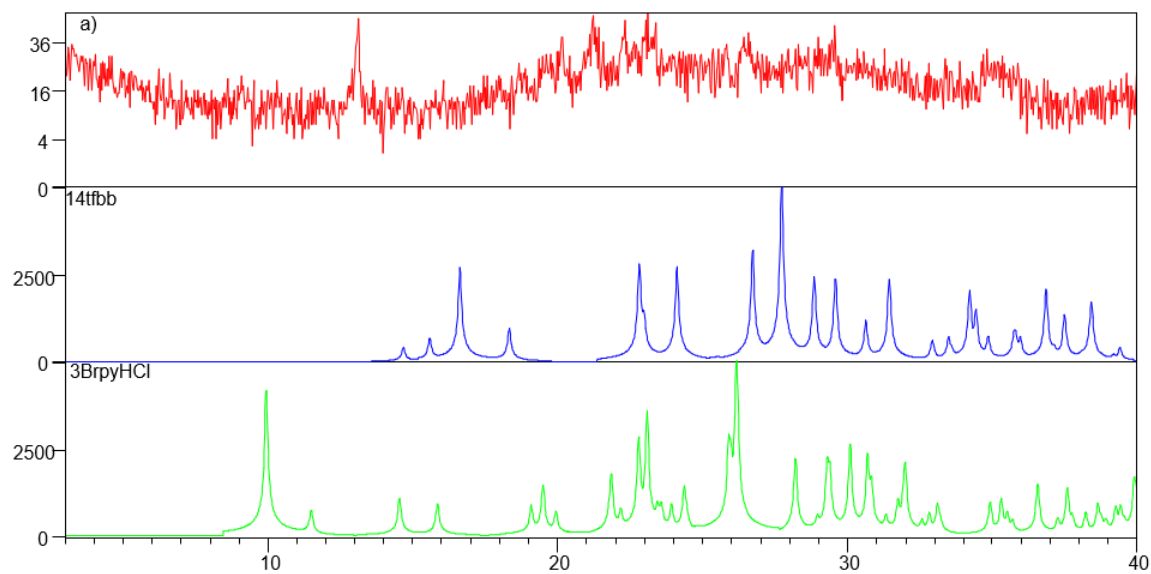
**Slika D5.** Usporedba difraktorama praha za sintetizirane 3-halogenpiridinijeve soli s difraktogramima izračunatim na temelju skupa podataka dobivenih rentgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu



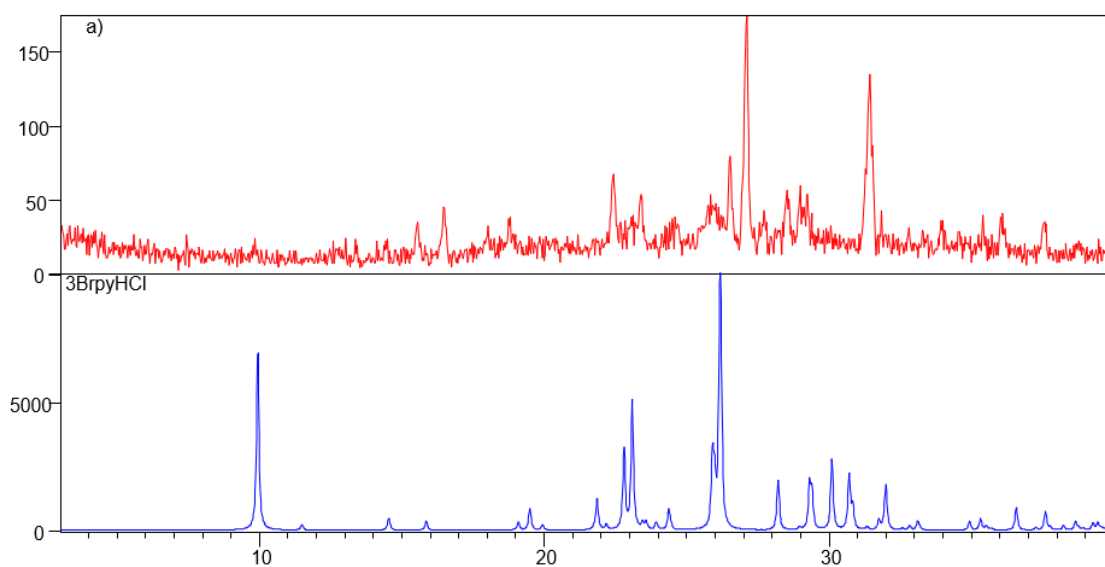
**Slika D6.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **12tfib** i **3BrpyHCl** u stehiometrijskom omjeru 1:2 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polaznih spojeva.



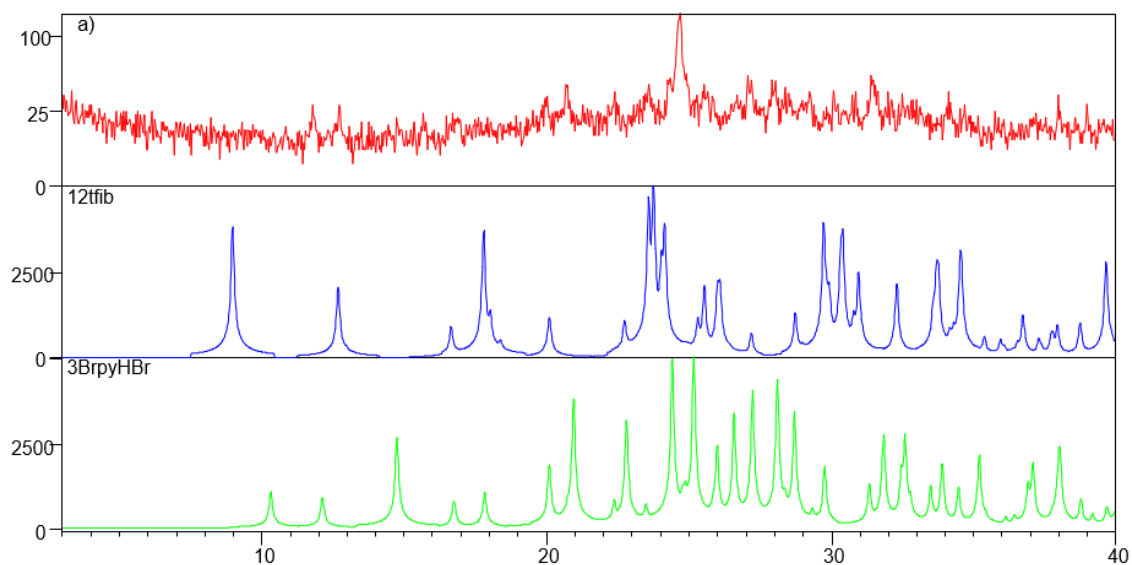
**Slika D7.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **135tfib** i **3BrpyHCl** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polaznih spojeva.



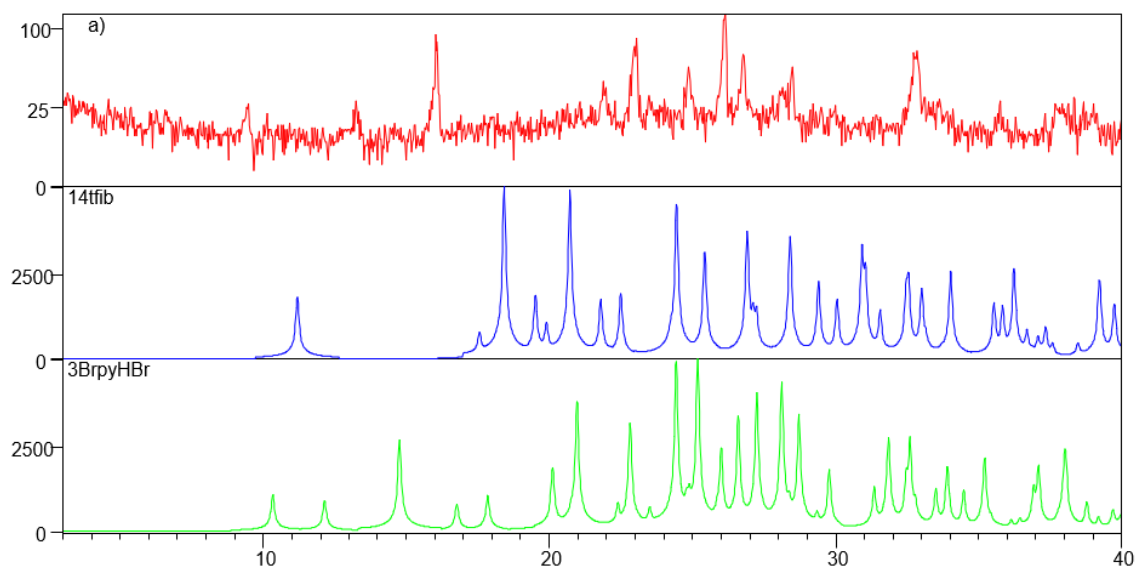
**Slika D8.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **14tfbb** i **3BrpyHCl** u stehiometrijskom omjeru 1:2 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polaznih spojeva.



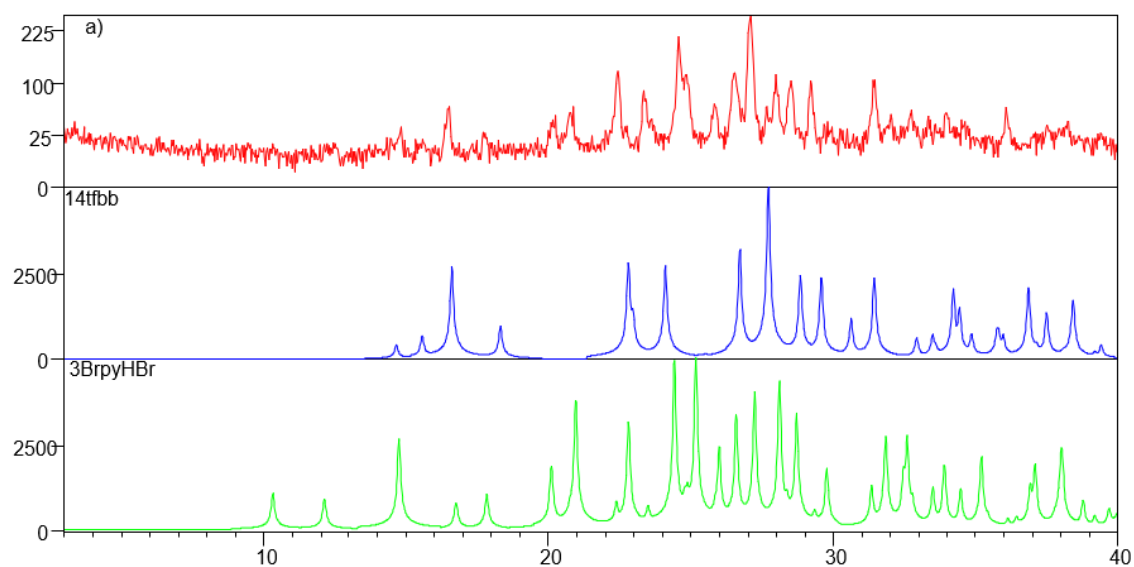
**Slika D9.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **13tfib** i **3BrpyHCl** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polazne soli.



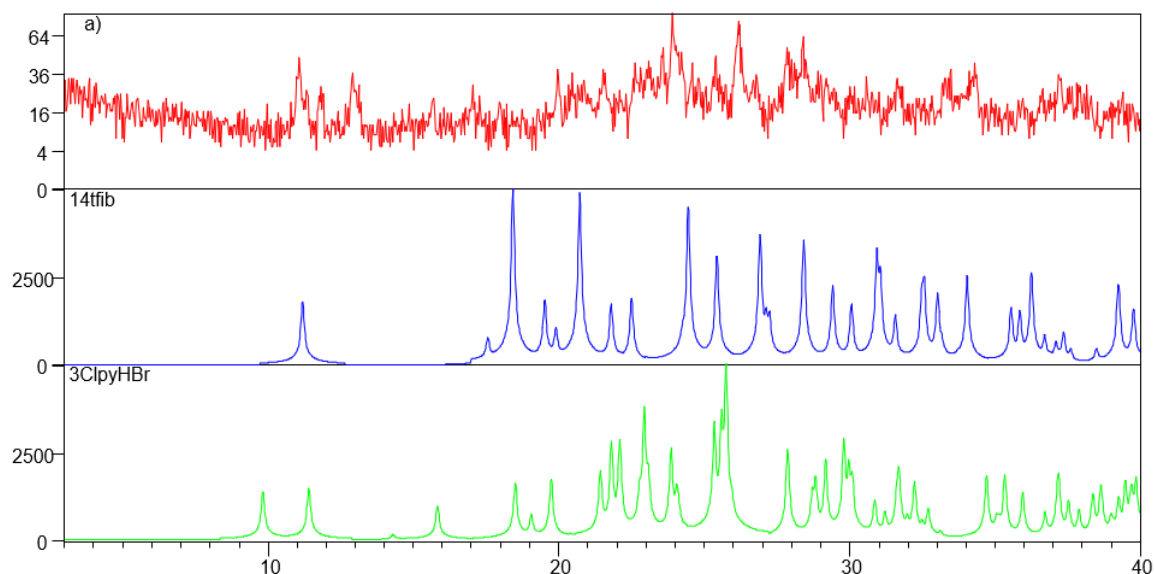
**Slika D10.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **12tfib** i **3BrpyHBr** u stehiometrijskom omjeru 1:2 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polaznih spojeva.



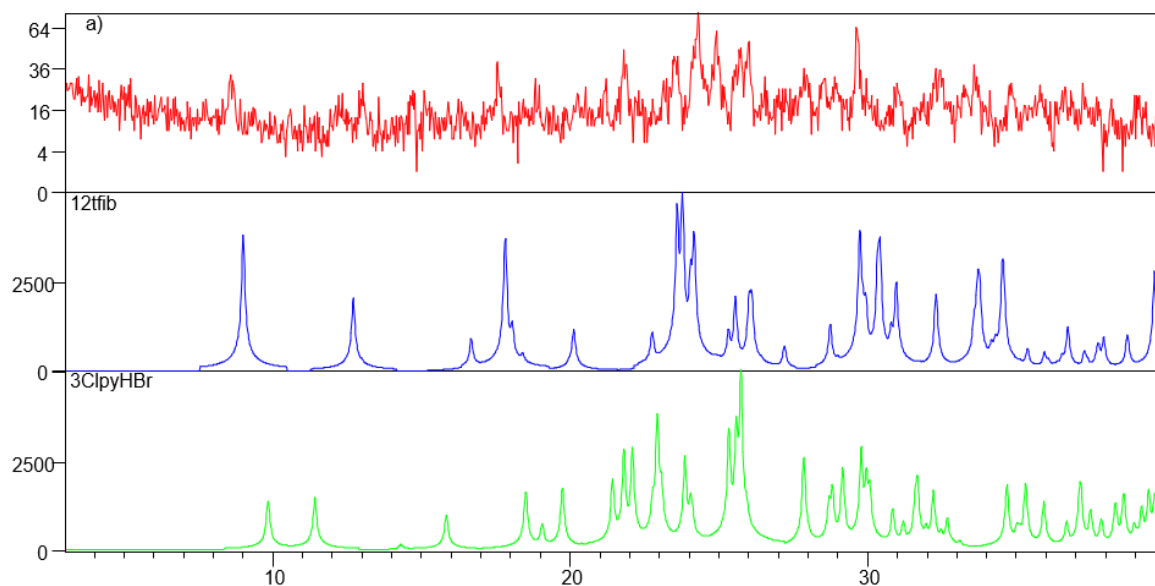
**Slika D11.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **14tfib** i **3BrpyHBr** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polaznih spojeva.



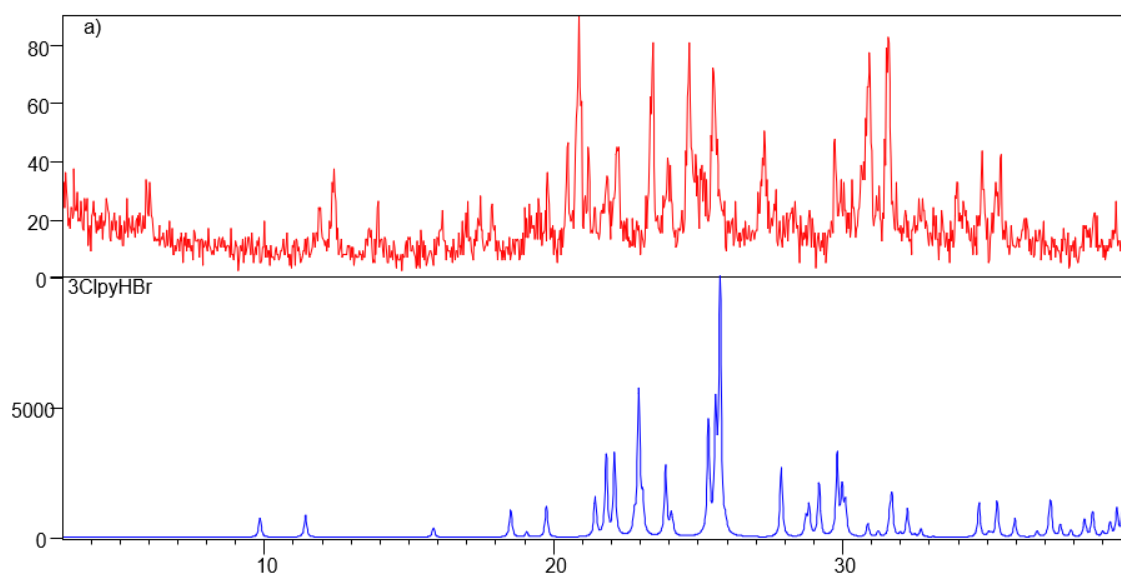
**Slika D12.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **14tfbb** i **3BrpyHBr** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polaznih spojeva.



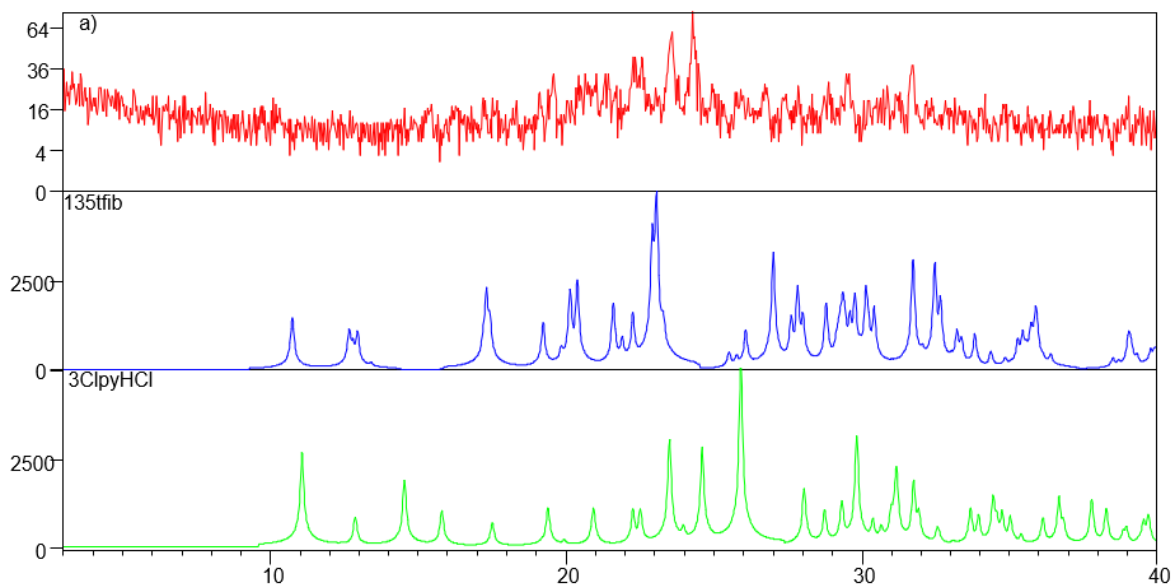
**Slika D13.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **14tfib** i **3ClpyHBr** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polaznih spojeva.



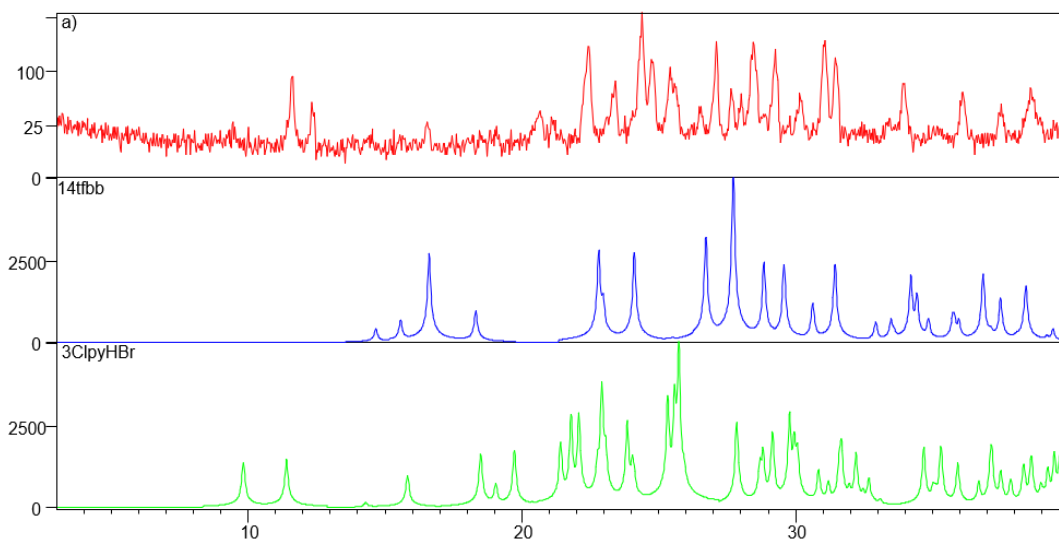
**Slika D14.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **12tfib** i **3ClpyHBr** u stehiometrijskom omjeru 1:2 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polaznih spojeva.



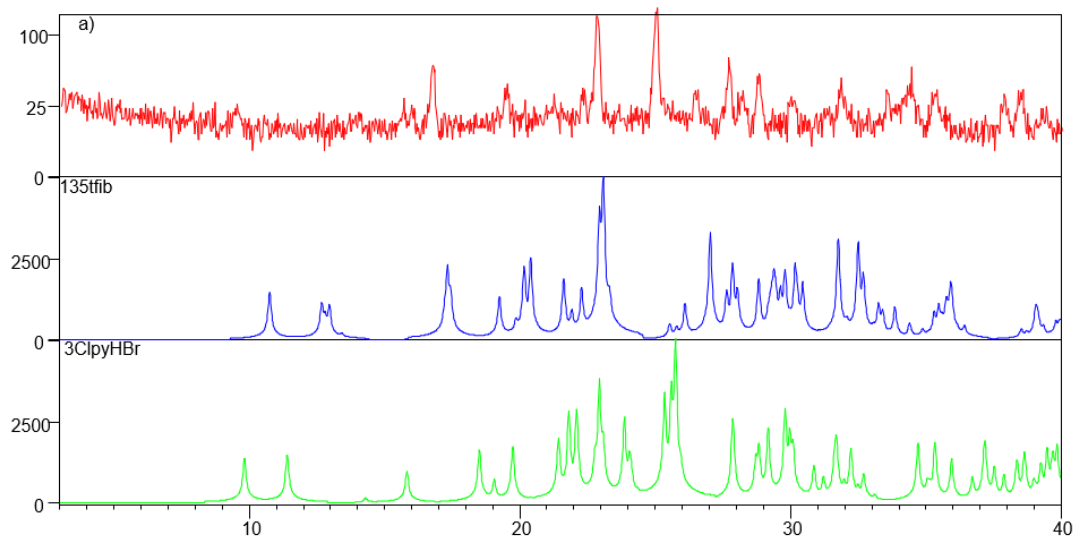
**Slika D15.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **13tfib** i **3ClpyHBr** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polazne soli.



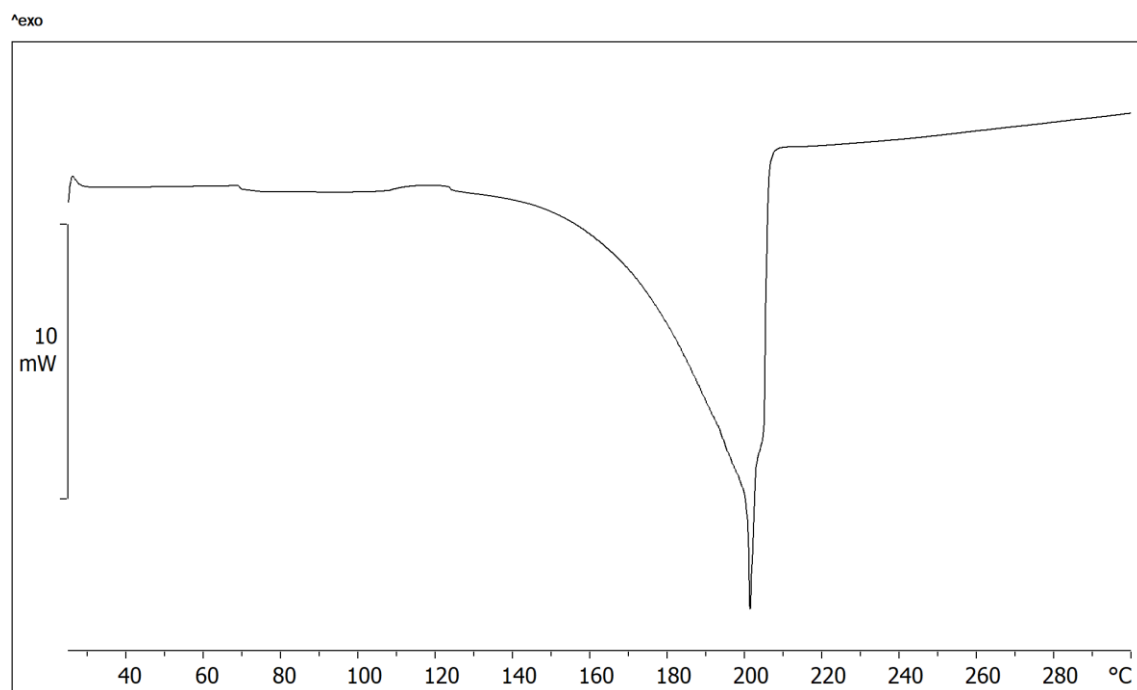
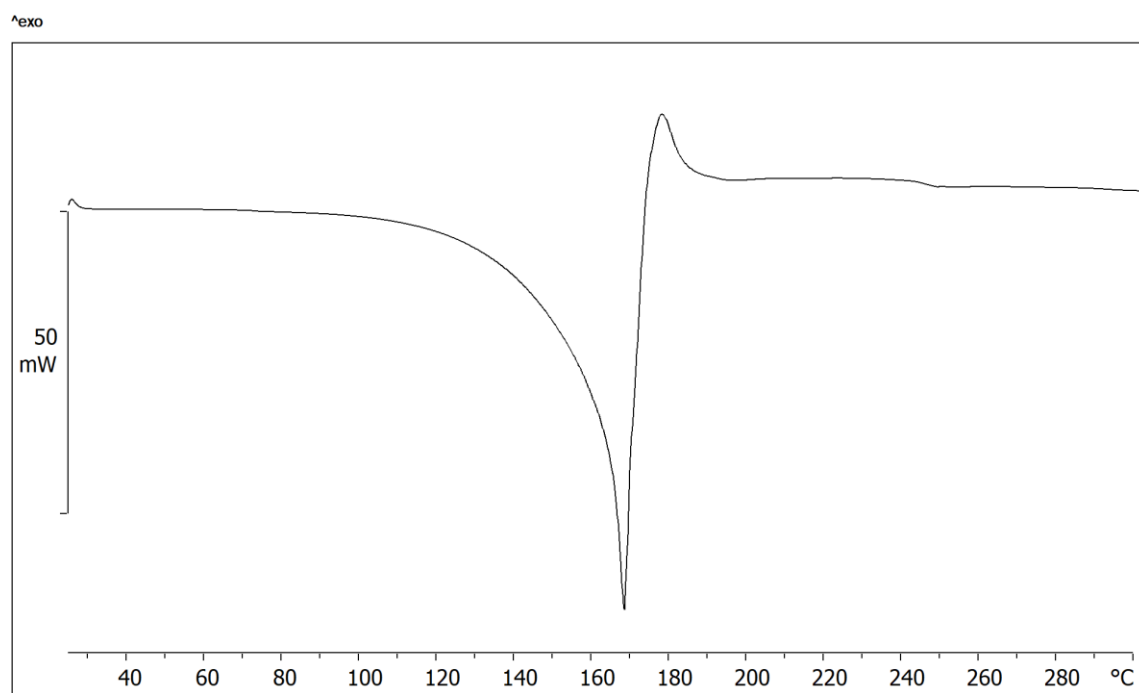
**Slika D16.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **135tfib** i **3ClpyHCl** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polaznih spojeva.



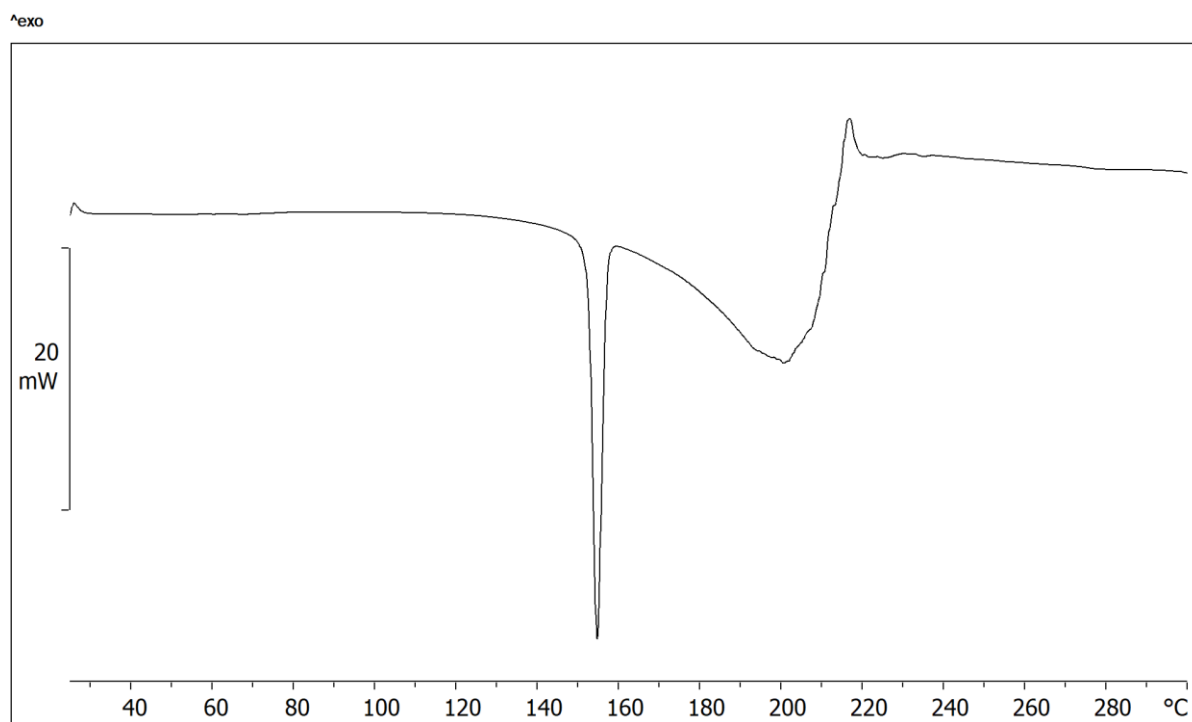
**Slika D17.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **14tfbb** i **3ClpyHBr** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polaznih spojeva.



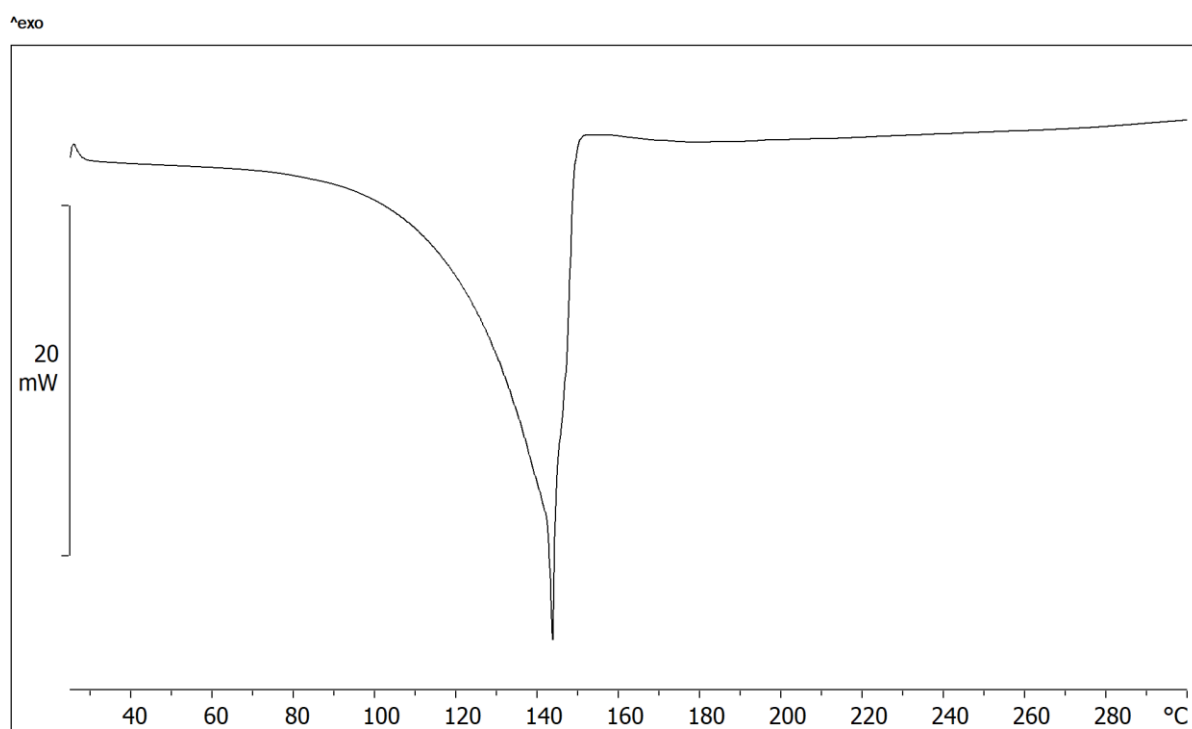
**Slika D18.** Usporedba difraktorama praha za produkt a) dobiven mljevenjem **14tfbb** i **3ClpyHBr** u stehiometrijskom omjeru 1:1 u kugličnom mlinu u trajanju od 30 minuta koristeći kuglice veličine 12 mm te difraktograma praha polaznih spojeva.

Slika D19. DSC krivulja soli **3BpyHBr**Slika D20. DSC krivulja soli **3BpyHCl**

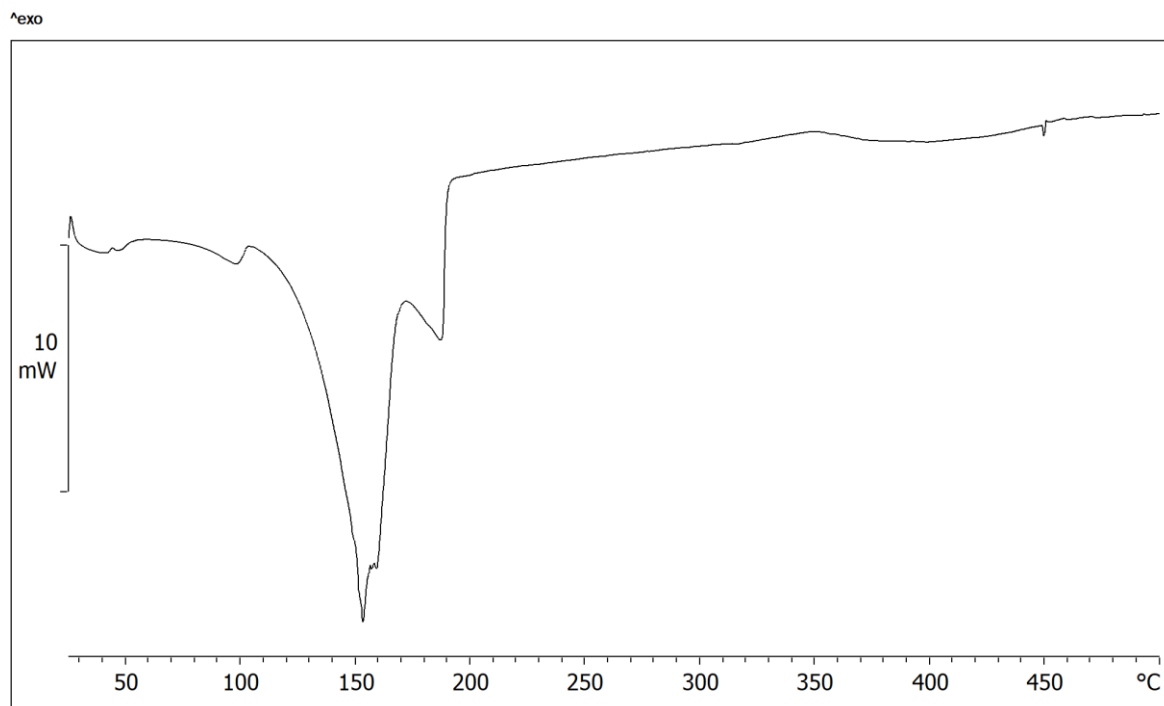




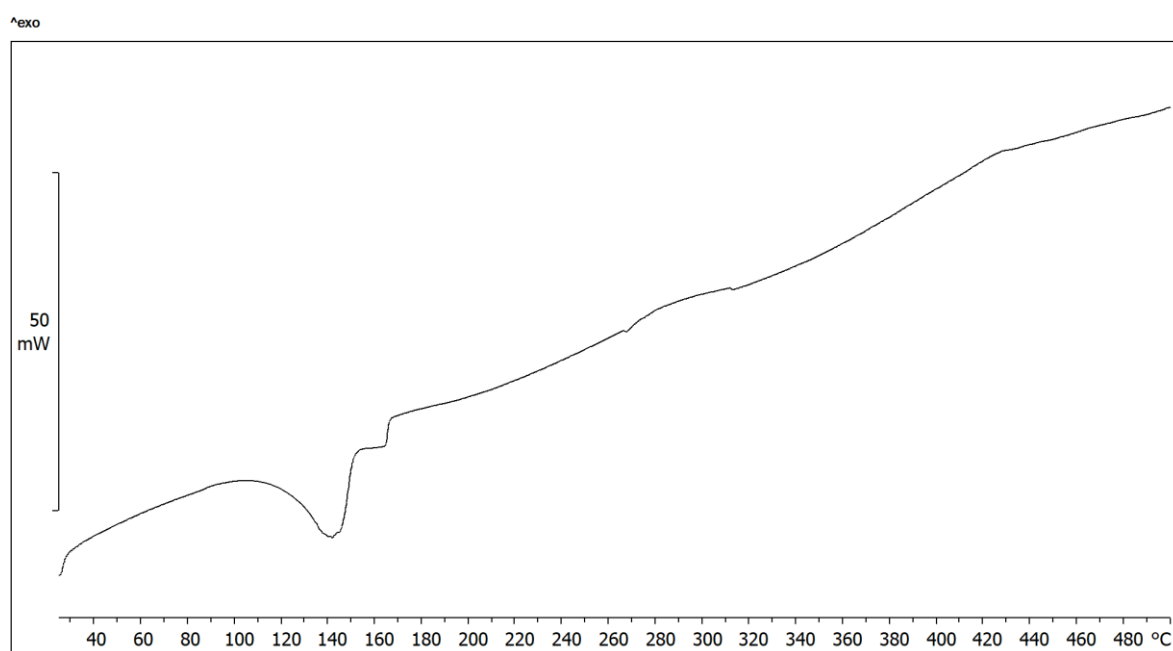
Slika D21. DSC krivulja soli 3ClpyHBr

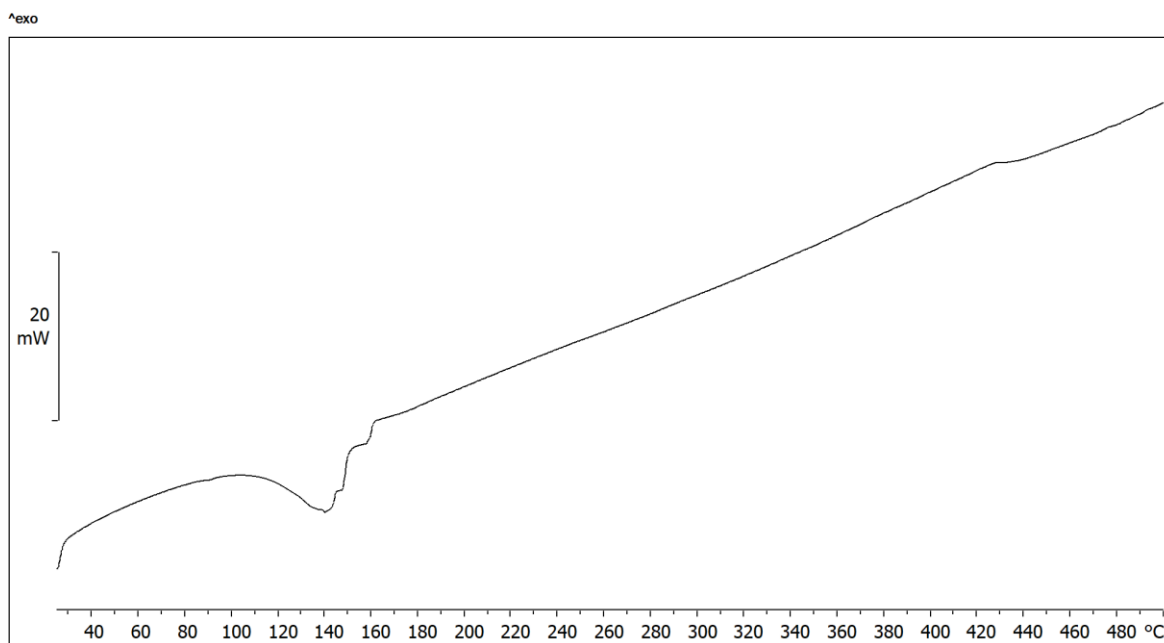


Slika D22. DSC krivulja soli 3ClpyHCl

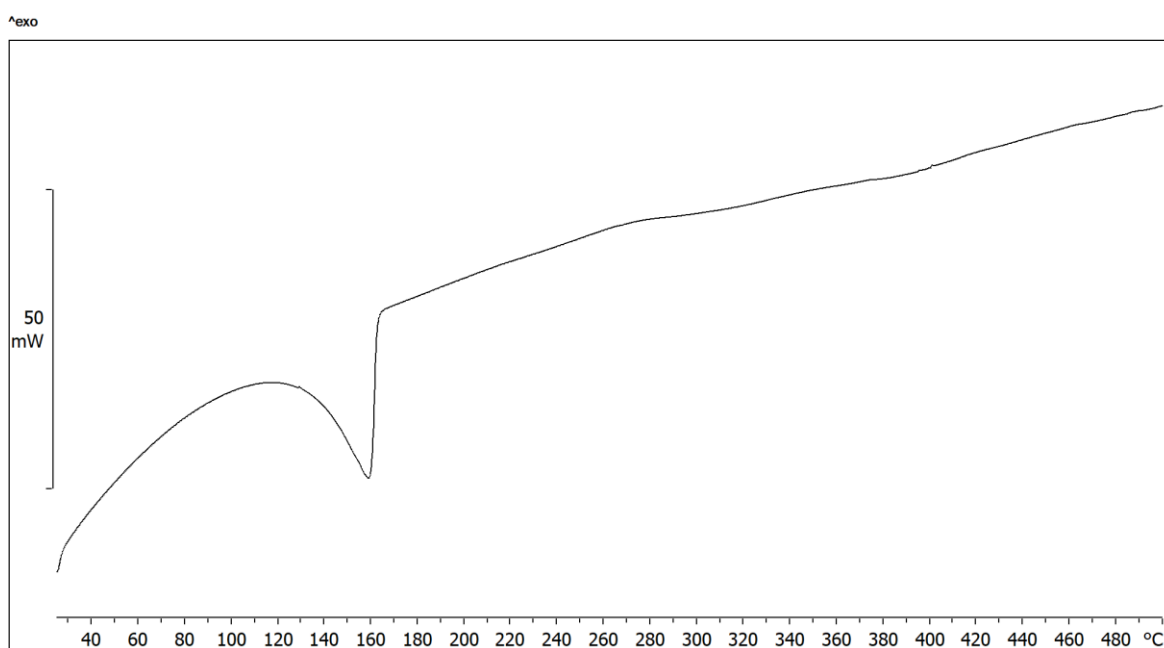


Slika D23. DSC krivulja kokristala (3ClpyHCl)(14fib)

Slika D24. DSC krivulja kokristala (3ClpyHCl)<sub>2</sub>(12fib)



Slika D25. DSC krivulja kokristala (3BrpyHCl)(14tfib)



Slika D26. DSC krivulja kokristala (3BrpyHCl)<sub>2</sub>(12tfib)

## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Lidija Posavec

Datum rođenja: 21. veljače 1995.

Mjesto rođenja: Varaždin

### Obrazovanje

2001. –2009. Osnovna škola Svibovec, Svibovec
2009. –2013. Prva gimnazija Varaždin, opći smjer, Varaždin
2013. –2017. **Preddiplomski studij kemije**, Kemijski odsjek,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
2017. – 2020. **Diplomski studij kemije**, istraživački smjer, Kemijski  
odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

- travanj. 2014. *Otvoreni dan Kemijskog odsjeka*,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
- travanj. 2015. *Otvoreni dan Kemijskog odsjeka*,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
- travanj. 2016. *Otvoreni dan PMF-a*,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
- travanj. 2017. *Otvoreni dan PMF-a*,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
- travanj. 2019. *Otvoreni dan PMF-a*,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
- lipanj. 2019. Sudjelovanje u organizaciji simpozija *Solid-State Science & Research 2019 Meeting* u Zagrebu

## Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

### Usmeno izlaganje:

L. Posavec, V. Nemeč, V. Stilinović, D. Cinčić, *Kokristalizacija bromidne i kloridne soli 3-halogenpiridina s perhalogeniranim donorima halogenske veze*, 6. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, Hrvatska, 2019, Knjiga sažetaka str. 42.

### Sudjelovanje bez priopćenja:

2. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, Hrvatska, 2015.

5. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, Hrvatska, 2018.

II. simpozij supramolekulske kemije, Zagreb, Hrvatska, 2018.

2nd Solid-State Science & Research Meeting, Zagreb, Hrvatska, 2019.

III. simpozij supramolekulske kemije, Zagreb, Hrvatska, 2019.

## Ostalo

- 4/2018. – 7/2018. Rad na projektu *Esencijalni metalni ioni u proteinima iz Helicobacter pylori i modelnim spojevima – struktura i funkcija/svojstvo*, Zavod za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
- ak. god. 2018./2019. Rad na projektu *Kristalno inženjerstvo višekomponentnih metaloorganskih materijala povezanih halogenskom vezom: ususret supramolekulskom ugađanju strukture i svojstva*, Zavod za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb